

NNT : 2011 EMSE 0612

THÈSE

présentée par

Jing GAO

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE ET MISE AU POINT D'UN CAPTEUR DE GAZ POUR LA DETECTION SELECTIVE DE NO_x EN POT D'ECHAPPEMENT AUTOMOBILE

Soutenue à Saint-Etienne le 28 juin 2011

Membres du jury

Président :	Gilbert BLANCHARD	Responsable de Recherche, PSA, Paris
Rapporteurs :	Francis MENIL	Directeur de recherche, IMS, Bordeaux
	Daniel DUPREZ	Directeur de recherche, LACCO-CNRS, Poitiers
Examineur(s) :	Alain SEUBE	Responsable de Recherche, Measurement Specialties, Toulouse
Directeur(s) de thèse :	Christophe PIJOLAT	Professeur, ENSMSE, Saint-Etienne
	Jean-Paul VIRICELLE	Maître de recherche, ENSMSE, Saint-Etienne
	Philippe VERNOUX	Chargé de recherche, IRCELYON, Lyon

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURLOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au sein du département PRESSIC (Procédés et REactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs, formé par la fusion des départements MICC et ProCESS en 2011), du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je remercie Monsieur Gérard Thomas et Monsieur Christophe Pijolat, directeurs successifs du centre, pour m'avoir accueilli dans ce centre très agréable. Christophe, qui est également mon directeur de thèse, m'a témoigné une grande confiance tout au long de ma thèse dont je suis très reconnaissante.

J'adresse mes plus profonds remerciements à mes co-directeurs de thèse Monsieur Jean-Paul Viricelle et Monsieur Philippe Vernoux pour m'avoir accordé beaucoup de temps, patience, sympathie et compréhension. J'ai beaucoup profité de leur soutien permanent, leur connaissance scientifique et leurs relectures minutieuses de mon manuscrit.

Cette thèse a été supportée par un projet national français nommé REDNOx, présidé par Monsieur Gilbert Blanchard. J'aimerais lui remercier m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à mes deux rapporteurs, Monsieur Daniel Duprez et Monsieur Francis Menil pour l'attention qu'ils ont porté à mes travaux.

La thèse présente a été effectuée dans un cadre « cifre », financé par la société Measurement Specialties. Je tiens tout particulièrement à remercier à Monsieur Alain Seube, Monsieur Vincent Ducere, Monsieur Renaud Bonzom, Monsieur Bruno Patissier, Monsieur Jean-François Allier (malheureusement décédé l'année dernière) et tous mes autres collègues à Toulouse pour leur accueil chaleureux.

Je voudrais aussi adresser tous mes remerciements aux tous les permanents du département SPIN et de l'équipe AIR de l'IRCELYON: les chercheurs, techniciens ainsi que les secrétaires qui m'ont permis de travailler efficacement et rapidement. Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs Philippe Breuil, Guy Tournier, Albert Boyer, Jean-Claude Marchand, Maxime Minot et Mesdames Marilyn Roumanie, Anne Giroir-Fendler, Antoinette

Boreave, Laurence Retaillieu-Mével, Marie-Claude Bartholin. Sans leurs aides cette thèse aurait sans doute été bien moins fructueuse.

Une bonne ambiance de travail est indispensable pour la créativité. Pour tous les bons moments passés ensembles et les rires partagés, je remercie mes collègues de SPIN et AIR, entre autres Alexandre, Arthur, Aurélie, Carole, Christophe, Damien, Franck, Geoffroy, Hanane, Iolanda, Ivan, Jinane, Johan, Leonardo, Linda, Lydie, Malick, Marina, Mathilde, Matthias, Matthieu, Mounir, Pauline, Pedro, Raquel, Sébastien, Sorina, Sylvain, Tiphaine, Zaher, J'espère vous me pardonnerai si je n'ai pas tous cités, mais sincèrement, je tiens beaucoup à chacun de vous.

Last but not least I'd like to thank my family, my parents for their continuous support and Harald for always being there for me.

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I.....	4
I.1 Les capteurs de gaz	9
I.2 Le capteur potentiometrique.....	12
I.2.1 L'électrolyte solide YSZ.....	12
I.2.2 Le principe de fonctionnement et les théories proposées	15
I.2.3 Configuration du capteur	19
I.2.4 Travaux antérieurs au laboratoire	20
I.3 Etat de l'art sur le développement des capteurs NO _x de type électrochimique.....	23
I.3.1 Amélioration de sélectivité aux oxydes d'azote (NO _x)	23
I.3.2 Solution industrielle existante.....	25
Chapitre II	32
II.1 Fabrication d'un capteur de gaz planaire monochambre	34
II.1.1 Mise en forme par sérigraphie	34
II.1.2 Mise en forme des électrodes par pulvérisation cathodique.....	41
II.1.3 Banc de test « capteur » sous gaz synthétique (EMSE).....	43
II.1.4 Stabilité et incertitude de mesure.....	45
II.2 Banc de test « réacteur à deux atmosphères » (IRCELYON)	48
II.2.1 Préparation du réacteur	48
II.2.2 Dispositif expérimental.....	49
II.3 Techniques de caractérisation	50
II.3.1 La diffraction de rayons X (DRX).....	50
II.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	51
II.3.3 Désorption programmée en température	51
Chapitre III.....	54
III.1 Evaluation de la performance d'un capteur potentiometrique à base de YSZ.....	56
III.2 Variation de la réponse du capteur avec la pression partielle d'oxygène	58

III.2.1	Sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre	58
III.2.2	Sensibilité à l'oxygène du capteur à deux atmosphères	60
III.2.3	Comparaison de la sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères.....	62
III.3	Sensibilité du capteur au monoxyde de carbone	64
III.3.1	Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre	67
III.3.2	Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur en deux atmosphères.....	69
III.3.3	Comparaison de la sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères en présence d'oxygène ...	75
III.4	Performances électriques à l'action de monoxyde et dioxyde d'azote	77
III.4.1	Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO ₂) du capteur monochambre	80
III.4.2	Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO ₂) des capteurs à deux atmosphères	83
III.4.3	Comparaison de la sensibilité aux oxydes d'azote du capteur monochambre et du capteur deux atmosphères en présence d'oxygène.....	89
Chapitre IV	98
IV.1	Amélioration de la sélectivité par application d'une couche catalytique.....	100
IV.2	Couches actives à base de platine	102
IV.2.1	Poudres commerciales.....	102
IV.2.2	Poudres imprégnées.....	106
IV.3	Etude de la désactivation des performances catalytiques de filtres catalytiques ...	116
IV.3.1	Etude de la chimisorption de NO ₂ à la surface du catalyseur Pt/alumine par la technique de désorption programmée en température (TPD)	117
IV.3.2	Influence de la température de fonctionnement du capteur sur la désactivation du filtre catalytique.....	122
IV.3.3	Influence de la teneur en platine sur la désactivation du filtre catalytique.....	124
IV.3.4	Influence de la nature du support du filtre catalytique sur sa désactivation...	127
IV.4	Réponse du capteur aux oxydes d'azote et aux gaz interférents	129
IV.4.1	Influence de la température sur la réponse du capteur en présence d'un mélange de NO et NO ₂	130
IV.4.2	Influence du rapport NO/NO ₂ sur la réponse électrique du capteur.....	131
IV.4.3	Interférence de CO	132
IV.4.4	Réponse du capteur aux hydrocarbures.....	133

IV.4.5	Réponse du capteur à l'hydrogène	140
IV.4.6	Réponse du capteur au NH_3	140
IV.5	Minimalisation de la perte de réponse vis-à-vis des NO_x	142
IV.5.1	Catalyseur déporté en amont du capteur	145
IV.6	Discussion de l'effet du filtre catalytique sur la réponse du capteur	149
Chapitre V	156
V.1	Principe de fonctionnement et mécanismes proposés par la littérature	158
V.2	Etude du mécanisme.....	162
V.3	Impact de la polarisation sur la réponse du capteur	167
V.3.1	Etude des réponses du capteur sous polarisation positive (Au = cathode) à NO et NO_2	172
V.3.2	Réponses du capteur aux gaz réducteurs sous polarisation électrique	176
V.3.3	Influence de la pression partielle d'oxygène.....	178
V.4	L'effet d'une polarisation négative (Au = anode) sur la réponse du capteur.....	180
V.5	Etude de l'influence de la nature des électrodes et de leur positionnement.....	185
V.6	Effet de la polarisation sur la réponse d'un capteur composé d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique	192
V.7	Effet combiné de la polarisation électrique et du filtre catalytique sur la réponse du capteur	195
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	202

INTRODUCTION

Suite aux demandes industrielles d'un capteur qui soit capable de détecter et mesurer les concentrations des gaz d'échappement, en particulier CO, NO et NO₂, le département MICC (Microsystèmes Instrumentation et Capteurs Chimiques) du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (EMSE) travaille depuis nombreuses années sur le développement de capteurs de gaz de type semi-conducteur (SnO₂) et à électrolyte solide (β -Al₂O₃, YSZ). Ces travaux, qui ont été supportés par le passé par des contrats européens, notamment ECONOX, visent à engendrer des capteurs de conception relativement simples, robustes, sensibles et présentant des temps de réponse compatibles avec l'application pot d'échappement.

Actuellement, la limitation majeure de ces types de capteur est le manque de sélectivité. En vue du renforcement de la législation environnementale (Euro 5, Euro 6) vis-à-vis de la pollution atmosphérique par le transport routier, qui exige en particulier une forte réduction d'émission des NO_x (oxydes d'azote), notre laboratoire travaille en collaboration avec l'équipementier automobile Measurement Specialties (MEAS) France, basé à Toulouse, au développement d'un capteur potentielométrique qui est sélectif aux NO_x. La réalisation de ce travail est effectuée dans le cadre de la présente thèse de doctorat qui suit directement les études faites par Maryline Roumanic en 2006/2007.

En outre ce transfert technologique entre EMSE et MEAS fait partie du projet national français REDNOX qui vise à réduire et contrôler les émissions de NO_x. Ce projet innovant qui regroupe des partenaires industriels (PSA, Rhodia, IFP, MEAS) et des équipes de recherches (IRMA, ICG, IRCELYON, ENSCM, LRS, LACCO et Armines St.Etienne) a pour objectif d'élaborer un catalyseur permettant d'une part l'élimination des NO_x par injection d'un mélange d'hydrocarbures et, d'autre part, la mise au point d'un capteur pour le diagnostic embarqué sur véhicule.

A côté du développement technologique, il est également indispensable d'effectuer des recherches « amont » qui permettent de comprendre le fonctionnement du capteur et ainsi l'interaction entre le gaz, les électrodes et l'électrolyte. Ces études doivent permettre d'optimiser, au final, le choix des matériaux appropriés et le mode de fonctionnement du capteur.

Afin de profiter de l'expertise des équipes de recherche qui sont spécialisées dans le domaine de l'électrochimie et de la catalyse, cette partie d'étude est effectuée en collaboration avec l'IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon).

Dans ce contexte, la présente thèse sera structurée de la manière suivante :

- Un premier chapitre va dissenter de la problématique de la pollution d'origine automobile. La nécessité d'un capteur pour contrôler les gaz d'échappement sera présentée avec une description générale des possibilités de réalisation. Un état de l'art sur des capteurs électrochimiques, en particulier des capteurs de NO_x , sera présenté.

- Le deuxième chapitre traite les points expérimentaux. La fabrication des capteurs prototypes, de type mono-chambre, à base d'un électrolyte solide YSZ et deux électrodes métalliques par la technique de sérigraphie ainsi que le banc de test utilisé seront détaillés. Le dispositif pour étudier un système à deux atmosphères sera décrit. Les techniques de mise en forme de la poudre et de sa caractérisation seront présentées.

- Dans le troisième chapitre nous allons évoquer dans un premier temps l'influence des paramètres d'entrée comme la température et la concentration de gaz sur la réponse électrique du capteur monochambre. Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus par un système deux atmosphères, tout en observant en même temps le rôle de l'activité catalytique de l'électrode de travail.

- Le quatrième chapitre concerne l'amélioration de la sélectivité aux NO_x du capteur par dépôt de couches catalytiques sur la partie sensible du capteur qui permettent de supprimer des interférences avec des gaz réactifs qui coexistent dans l'échappement d'automobile tels que monoxyde de carbone (CO), hydrocarbures (C_xH_y) et hydrogène (H_2) en les oxydant en gaz non réactifs. Cette méthode nécessite une bonne maîtrise du comportement des matériaux sous forme de poudre en tant que catalyseur et sous forme de couche épaisse déposée sur capteur. L'accent de cette étude est mis sur l'évaluation de la performance catalytique et les phénomènes de surface (adsorption/désorption) des matériaux choisis.

- Le cinquième et dernier chapitre sera consacré à la deuxième possibilité d'amélioration de la sélectivité aux NO_x , notamment par l'application d'un courant de polarisation. Cette

dernière peut amener à changer l'activité catalytique des électrodes et ainsi la sélectivité du capteur. Une étude est menée pour déterminer les bonnes conditions (température, courant à appliquer) permettant de modifier les performances du capteur envers une réponse exclusive à NO_2 .

Chapitre I

CONTEXTE D'ETUDE ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce premier chapitre, l'impact de la pollution des NO_x et ses sources anthropogènes seront décrits. Les gaz d'échappement automobile représentent la source primaire d'émission des NO_x ; cela conduit à la nécessité des lois environnementales, et donc au développement des technologies pour réduire les émissions. Les différents types de capteurs de gaz pour l'échappement qui permettent de surveiller l'efficacité de la réduction des émissions seront détaillés. Particulièrement, nous allons entrer dans le détail du fonctionnement d'un capteur potentiométrique en précisant les possibilités d'amélioration de sa sélectivité.

CHAPITRE I CONTEXTE D'ETUDE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I	4
I.1 Généralités sur la pollution automobile.....	6
I.2 Les capteurs de gaz	9
I.3 Le capteur potentiométrique	12
I.3.1 L'électrolyte solide YSZ.....	12
I.3.2 Le principe de fonctionnement et les théories proposées.....	15
I.3.3 Configuration du capteur	19
I.3.4 Travaux antérieurs au laboratoire.....	20
I.4 Etat de l'art sur le développement des capteurs NO _x de type électrochimique.....	23
I.4.1 Amélioration de sélectivité aux oxydes d'azote (NO _x).....	23
I.4.2 Solution industrielle existante	25
Références.....	27

I.1 Généralités sur la pollution automobile

Il est connu que l'émission de NO_x (oxydes d'azote) conduit à de nombreux problèmes pour l'environnement (i.e. pluies acides, formation d'ozone troposphérique) [1] et la santé humaine (i.e. affections respiratoires, maux de tête) [2], [3]. Parmi les sources différentes comme la combustion, l'agriculture, l'industrie etc., l'échappement des véhicules à moteur thermique contribue le plus fortement (40 % de l'émission totale en NO_x) à la pollution atmosphérique dans l'Union européenne (UE, Figure I - 1). Cette répartition est encore plus aggravée en France où le pourcentage de NO_x qui provient du transport routier s'est élevé jusqu'à 61 % en 1993 et stagne vers 53% ces dernières années (Figure I - 2).

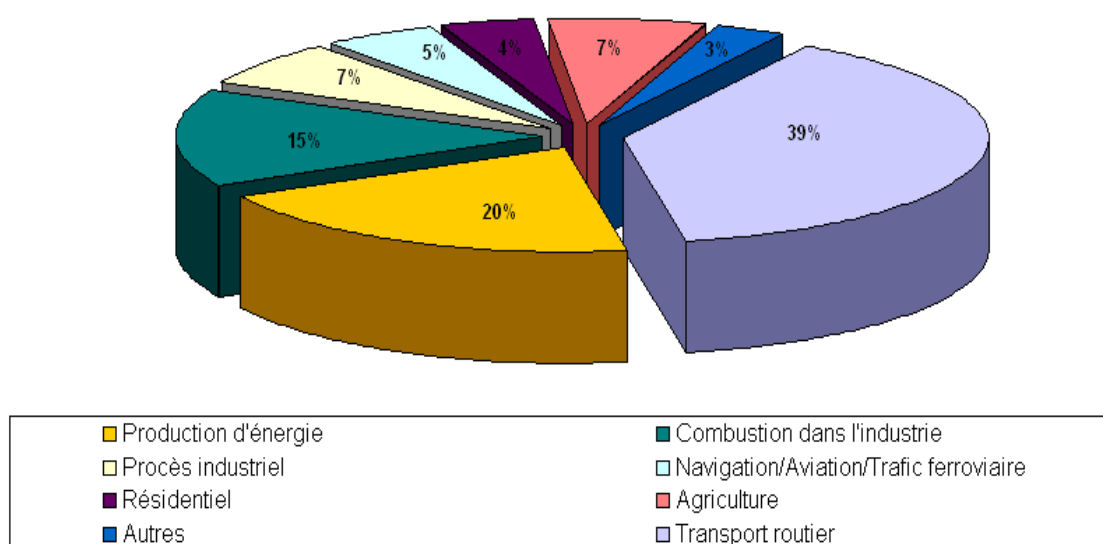


Figure I - 1: Répartition par secteur d'activité responsable d'émission totale de NO_x dans l'Union européenne en 2007 [4].

Entre 1990-2007, 8-11 millions de tonnes de NO_x ont été rejetées dans l'Union européenne chaque année, auxquelles la France a contribué entre 13-20%. A cause du renforcement de la législation environnementale nationale sur les émissions de NO_x en France, en particulier dans les secteurs « combustion et transport routier », une tendance à la diminution d'émission totale et d'émission dans le secteur automobile est visible, bien que faible (Figure I - 2).

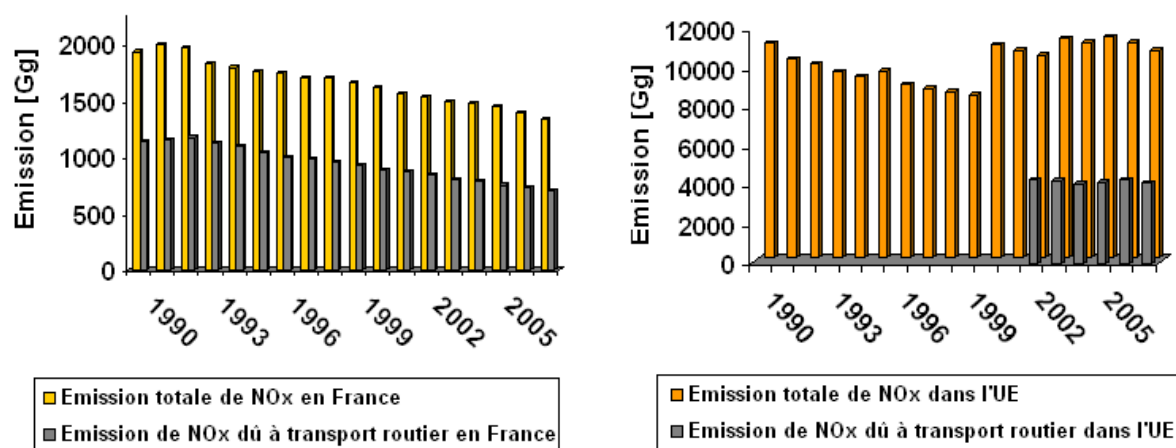


Figure I - 2: Comparaison entre l'émission totale de NO_x et la part respective due au transport routier en France et dans l'UE.

Cependant cette tendance à la diminution de NO_x n'a pas été observée pour toutes les nations adhérentes. Ainsi, l'émission totale de NO_x dans la totalité des 27 pays de l'UE et la contribution du secteur du transport routier à cette dernière n'ont pas montré une baisse significative. Afin de standardiser les émissions dans tous les pays membres de l'UE, des normes légales (appelées EURO) concernant le rejet des polluants pour les véhicules roulants ont été fixées. Dans le cadre de ces normes, l'émission de NO_x n'a été réglementée isolément qu'à partir d'Euro 3 pour les véhicules mis en service après 2000 (Figure I – 3); avant, la limitation existait seulement pour l'ensemble des principaux polluants NO_x + hydrocarbures. En l'occurrence, il est envisagé de limiter l'émission de NO_x de 500 mg/km initialement à 80mg/km pour les véhicules diesel, et de 150 mg/km à 60 mg/km pour les véhicules essences.

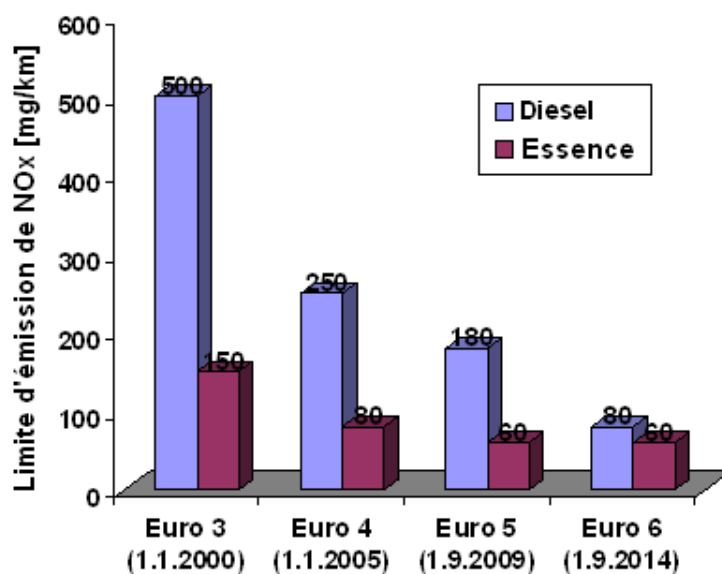


Figure I - 3: Les normes d'émission Euro de NO_x.

L'inquiétude envers les émissions des NO_x ne se manifeste pas qu'en Europe. En dehors de l'UE, une législation similaire pour l'échappement d'automobile qui vise à diminuer l'émission de NO_x vers zéro peut être retrouvée aux Etats-Unis (CARB emission standards) et au Japon, deux pays parmi les leaders mondiaux du marché automobile. Même la Chine, le pays avec la plus haute production de véhicules automobiles de nos jours, a adopté une norme « National step 3 » en 2007, avec des limitations qui sont équivalentes à EURO III et qui continuent à tendre vers des standards européens.

Afin de donner suite à ces demandes législatives, les recherches de méthodes performantes pour la réduction des NO_x dans les lignes d'échappement ont connu un nouveau « boom » [5]. A côté des efforts d'optimisation des conditions de combustion pour empêcher la formation des polluants à la source, actuellement deux solutions de post-traitement de NO_x se présentent : le piège à NO_x (NSR : NO_x storage reduction) ou la réduction sélective des NO_x (SCR : Selective Catalytic Reduction).

Dans le procédé NSR, les NO_x sont piégés pendant la phase de chargement sous excès d'oxygène par des catalyseurs composés généralement d'un support céramique, un métal noble (i.e. platine, rhodium, palladium) qui transforme NO en NO_2 et un métal alcalin ou alcalino-terreux (baryum dans la plupart des cas) qui stocke les NO_x sous forme des nitrites ou nitrates [6], [7], [8]. Lors de la phase de purge, une réduction de la quantité d'oxygène est nécessaire pour passer en conditions de « richesse » ; cela permet la libération des NO_x piégés et une réduction en N_2 (azote) par des gaz réducteurs (CO , H_2 , HC) [9], [10].

En regard du procédé NSR, la méthode SCR vise à réduire dans une étape directe, les NO_x en N_2 dans un milieu riche en oxygène [11]. Le réducteur dans ce cas peut être typiquement de l'ammoniac (NH_3) [12], de l'urée [13] ou aussi des hydrocarbures (SCR-HC) [14], [15], [16]. Le défi, en l'occurrence, consiste à trouver des catalyseurs performants qui sont capables de réduire sélectivement les NO_x en N_2 et qui ne sont pas empoisonnés par des gaz coexistants comme le dioxyde de soufre (SO_2) ou la vapeur d'eau (H_2O).

Finalement, indépendamment du procédé choisi, la surveillance et l'optimisation de la performance de la réduction nécessitent dans tous les cas des capteurs précis et résistants aux conditions agressives dans l'échappement d'automobile [17], [18] (Figure I - 4).

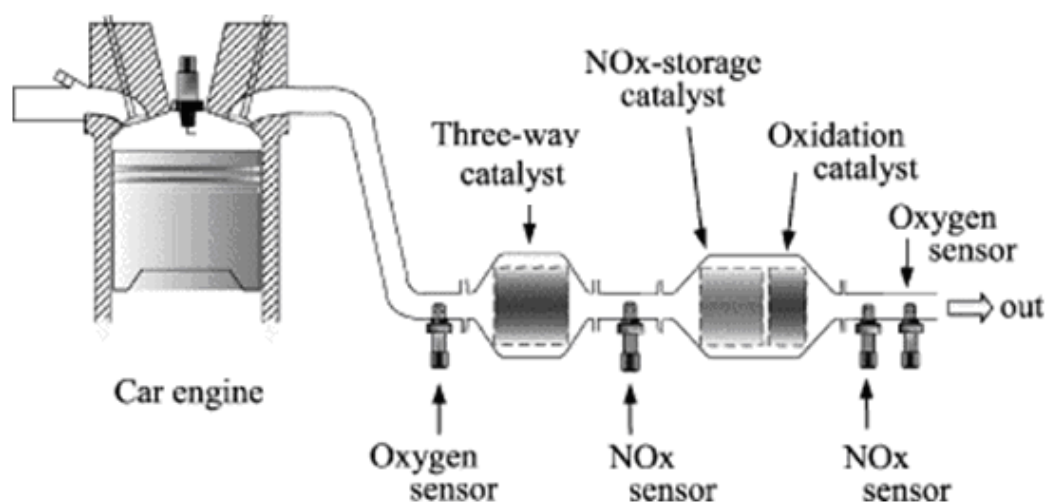


Figure I - 4: Système catalytique contenant des capteurs NO_x pour la purification des échappements d'automobile [19].

Ces capteurs sont préférablement installés avant et après l'unité de la conversion de NO_x pour obtenir le maximum d'informations et ainsi améliorer l'efficacité du catalyseur.

I.2 Les capteurs de gaz

Afin de donner suite aux demandes industrielles d'un capteur qui soit capable de détecter et surveiller des gaz pour différentes applications, il existe une variété de capteurs de gaz assez grande [20], [21] qui sont basés sur différents principes de détection : optique, électrochimique, biochimique, chimiluminescence etc.

Pour l'application « pot d'échappement automobile » nous nous intéressons en particulier aux capteurs physico-chimiques qui sont capables de fournir un signal électrique en réponse au changement de la concentration ou de la pression partielle d'un gaz. En l'occurrence, les propriétés physico-chimiques de l'élément sensible du capteur varient lorsque la concentration du gaz à détecter varie. Cette réponse est ensuite transformée par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal électrique pour permettre la mesure. Une sélection des capteurs physico-chimiques est donnée ci-dessous (Tableau I - 1).

Tableau I - 1: Exemples de capteurs physico-chimique [20].

Système du capteur	Mesurande	Transducteur
Capteur à interférence réflectométrique	Epaisseur de la couche optique Δn	Lumière
Capteur calorimétrique, Pellistor	Température ΔT	thermopiles, résistances
Capteur optique	Intensité ΔI , phase $\Delta \phi$	Fibre optique
Cellule électrochimique	Courant ΔI , Potentiel ΔV	Electrodes
Gaz FET	Travail de sortie $\Delta \Phi$	Sonde Kelvin
Capteur humidité	Capacité ΔC	Condensateur
Microbalance	Masse Δm	Quartz oscillés
Oxydes semi-conducteurs	Conductance ΔG	Electrodes

Cependant, pour l'application « pot d'échappement automobile » qui requiert des capteurs robustes, à faible coût et qui peuvent résister aux hautes températures à long terme, il existe encore peu de capteurs pouvant totalement satisfaire à ces demandes. La recherche d'un capteur stable, sensible et sélectif pour répondre aux besoins, résulte en une grande diversité de concepts.

Parmi les différents types de capteurs, ceux de type résistif à base de semi-conducteurs sont souvent utilisés pour la surveillance de la concentration des gaz dans l'atmosphère. Le principe d'un tel capteur est relativement simple et consiste à mesurer un changement de résistance électrique en présence de certains gaz. Les premiers capteurs à base de dioxyde d'étain ont été proposés par Seiyama en 1962 [22]. Leur commercialisation a commencé au Japon en 1970 (Taguchi) [23], [24] mais elle est limitée par le manque de spécificité et sélectivité. L'introduction des nouveaux matériaux semi-conducteur [25], [26] et le dépôt des films catalytiques sur l'élément sensible [27], [28] ont conduit à une amélioration de la sélectivité, et ont ainsi rendu possible une détection de gaz spécifiques par exemple NO_x (NO et NO_2).

Une approche optique a pu également être trouvée [30], [31]. Cette solution basée sur la loi de Beer–Lambert utilise la technologie de infrarouge couplée aux fibres optiques. L'avantage de cette méthode est sa résistance à l'interférence électromagnétique et à la dégradation par des gaz agressifs [32]. De plus, on peut imaginer aussi une détection simultanée des plusieurs espèces de gaz en utilisant différentes longueurs d'onde, intensités, polarisations etc. Cependant cette méthode est souvent limitée par sa sensibilité, il est difficile de mesurer de très faibles concentrations dans l'échappement.

A ce jour, les capteurs électrochimiques à base d'un électrolyte solide sont un des types les plus adaptés pour l'application recherchée. Parmi plusieurs électrolytes solides, entres autres AgI (ou à base de Ag^+) [33], Na_2CO_3 [34], NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) [35], alumine β [36], zircone stabilisée [37], étudiés dans ce cadre pour la détection des gaz nocifs dans l'échappement, notamment CO et NO_x , il semble que les capteurs à base de zircone stabilisée soient les plus prometteurs. Pour ce type de capteur, généralement on distingue cinq modes d'emploi ou mise en œuvre à savoir potentiométrique, ampérométrique, coulométrique, pompe-jauge et impédancemétrique [38].

Les deux modes les plus couramment employés sont les modes potentiométrique et ampérométrique dont le principe est brièvement décrit ci-après. Dans le mode potentiométrique, la réponse électrique du capteur consiste en la différence de potentiel qui s'établit entre deux électrodes et dépend, par conséquent, des propriétés des matériaux d'électrodes. De plus, la configuration du capteur (monochambre ou 2-compartiments) joue également un rôle important sur la réponse [37], [39]. Nous reviendrons en détail sur ce sujet dans la section suivante.

En mode ampérométrique, une tension extérieure est appliquée pour séparer des réactions d'électrode [40], [41], [42], [43], [44]. Si une tension appropriée est appliquée, la pression partielle d'oxygène est réduite à 0 sur une électrode. On mesure ainsi un courant limitant qui est contrôlé par la diffusion d'oxygène au travers d'une barrière qui pourrait être une couche poreuse ou un trou de diffusion (Figure I - 5).

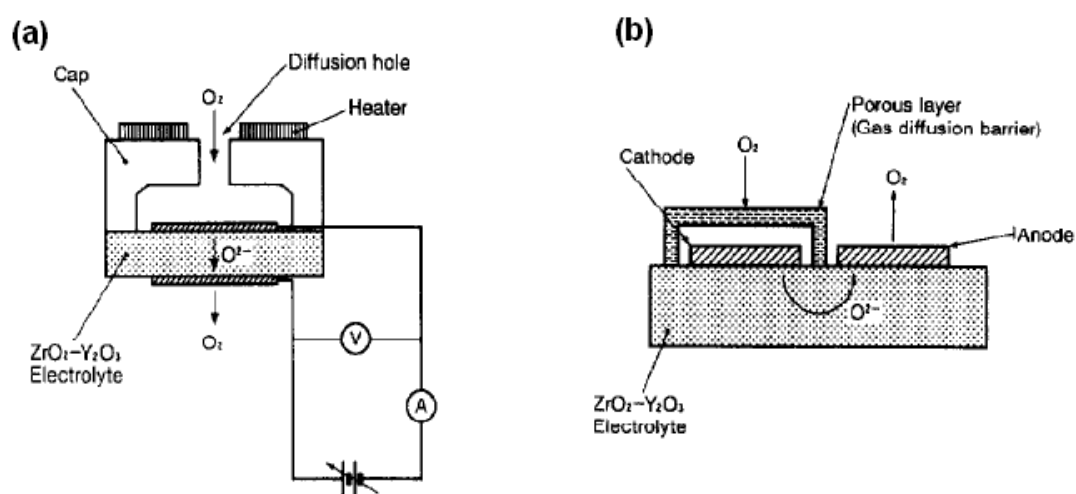


Figure I - 5: Principe de fonctionnement d'un capteur ampérométrique [45].

I.3 Le capteur potentiometrique

Dans notre laboratoire, nous avons toujours focalisé notre intérêt sur le développement d'un capteur de type potentiometrique basé sur un électrolyte, initialement l'alumine β , et dernièrement la zircone ytriée. Dans la suite, le principe de fonctionnement d'un tel capteur sera décrit.

I.3.1 L'électrolyte solide YSZ

En 1834, M. Faraday était le premier à avoir observé un électrolyte solide, en chauffant un solide PbF_2 à 500 °C. Mais ce n'est pas avant la découverte de la forte conductivité ionique de α -AgI en 1913 que la chimie des conducteurs ioniques à l'état solide s'est établie comme un domaine de recherche important, dont les capteurs électrochimiques à électrolyte solide sont une des applications principales. Depuis, un large nombre de matériaux pouvant servir en tant qu'électrolyte solide a été répertorié. Le choix du conducteur ionique est essentiel pour la performance du capteur.

Avant de passer aux critères de sélection, il est nécessaire de définir le terme « électrolyte solide ». D'après certains chercheurs l'électrolyte solide est un conducteur dont la conductivité est exclusivement de type ionique (pas de conduction électrique) [46]. Le classement résulte de l'ion qui se déplace dans le système. Quelques exemples sont donnés dans Tableau I - 2.

Tableau I - 2: Classification des électrolytes solides d'après [46].

O_2^-	H^+, Li^+	Na^+	$\text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$	Ag^+	Cu^+	F^-
YSZ, SSZ	Nafion 117, CsHSO_4	β -, β'' - alumina	β -, β'' -alumina substitué	a-AgI, RbAg_4I_5	Cu_2Se , KCu_4I_5	PbF_2 , CaF_2

Le critère primordial dans le choix pour un capteur de gaz concerne de façon évidente l'ion auquel la conductivité est liée, et la valeur de la conductivité ionique du matériau. En général des valeurs de conductivité ionique comprises entre 10^{-4} - $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ sont considérées comme nécessaires pour assurer la détection d'un gaz [20], [46]. En même temps, il faut prendre en compte la l'augmentation de la conductivité avec la température qui peut être estimée par l'équation d'Arrhenius semi-empirique suivante :

$$\sigma = (\sigma_0/T)\exp(-E_A/k_b T) \quad (\text{E.I.1})$$

σ : conductivité ionique

σ_0 : facteur pré-exponentiel de conductivité

T: température

E_A : énergie d'activation

k_b : constante de Boltzmann

Pour quelques électrolytes solides, cette variation de la conductivité ionique avec la température selon une droite d'Arrhenius est présentée dans Figure I - 6.

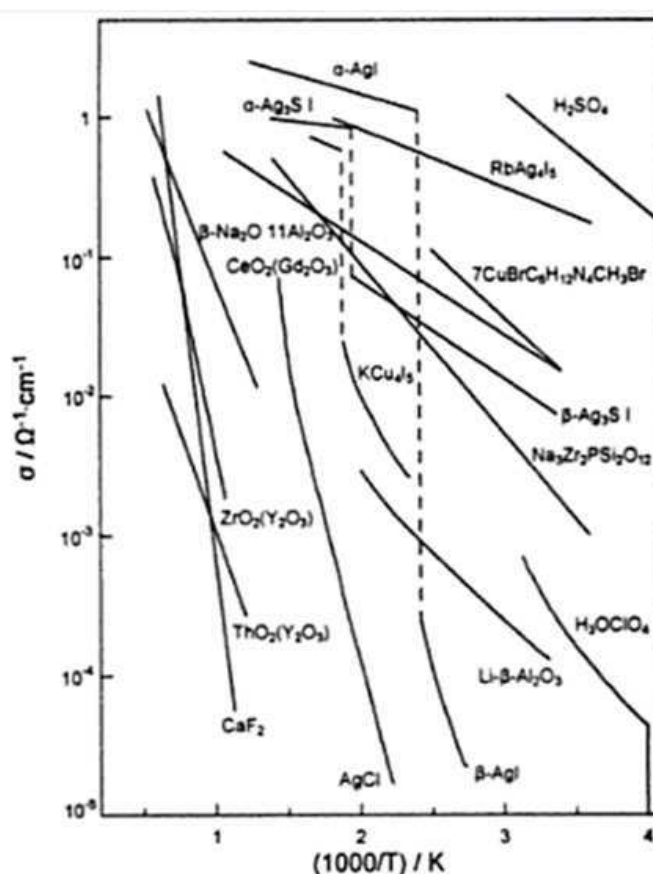


Figure I - 6: Variation de la conductivité ionique avec la température selon la loi d'Arrhenius pour quelques électrolytes solides [47].

Un autre critère est la nature et la structure des matériaux qui constituent le capteur, car plusieurs propriétés dont la stabilité et la robustesse en dépendent. En termes d'industrialisation, le prix du matériau et la possibilité d'une production en masse sont également des facteurs importants.

L'utilisation de la zircone stabilisée en tant qu'électrolyte solide est très répandue dans plusieurs applications, notamment pour les capteurs de gaz et les piles à combustibles. A température ambiante, l'oxyde de zirconium a une structure monoclinique qui est stable jusqu'à 1170 °C. Au-delà, il se transforme en une structure tétragonale avec une perte de volume associée (Figure I - 7). A 2370 °C, une structure cubique est observée.

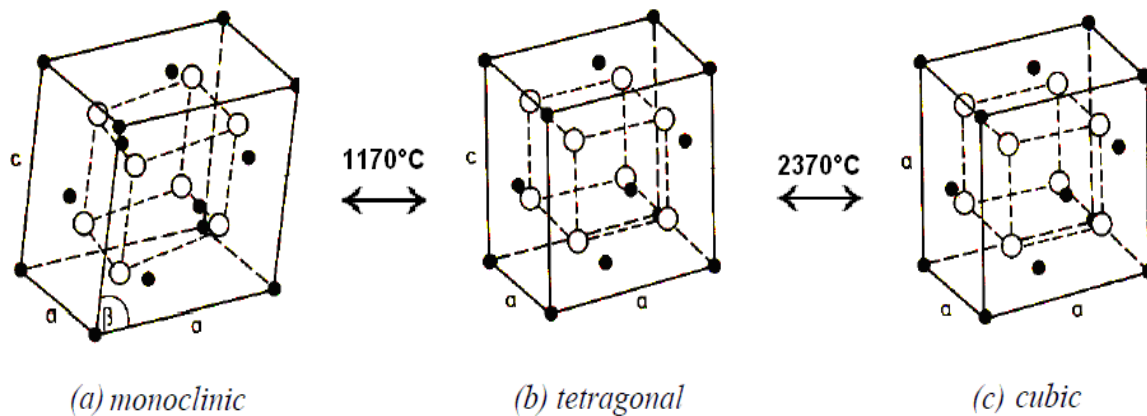


Figure I - 7: Différentes structures de zircone stabilisée [20].

Cependant la structure cubique est la plus favorable pour la conductivité ionique, car la présence de sites intrinsèques octaédriques vides permet une diffusion rapide sur ces positions [48]. Pour arriver à stabiliser la structure cubique à basse température il est nécessaire d'ajouter des oxydes de valence différente au zirconium, tels l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de magnésium (MgO) ainsi que des oxydes de terres rares. Par exemple, si plus de 9 % molaire d' Y_2O_3 est ajouté, une structure totalement stabilisée (FSZ) avec une phase cubique peut être obtenue dans toute la gamme de température où le système reste solide. Si par contre la teneur molaire en Y_2O_3 est inférieure à 6 %, on obtient une structure partiellement stabilisée (PSZ) avec un mélange entre les phases cubique et tétragonale (voir Tableau I - 3).

En comparant FSZ avec PSZ, on observe pour FSZ une conductivité ionique plus élevée que pour PSZ [49]. Cependant la résistance mécanique et la ténacité de FSZ n'est qu'un tiers de celles de PSZ [50], ce qui peut conduire à des difficultés pour les applications. Pour cette raison, la plupart des industriels préfère employer PSZ que FSZ pour la fabrication des capteurs d'oxygène [51].

Tableau I - 3: Composition de phases YSZ en fonction de la quantité de Y_2O_3 pour l'application du capteur d'oxygène [51].

Manufacturer		Ytria stabilization (wt.%)	ZrO ₂ -phase composition (wt.%)		
			Monoclinic	Tetragonal	Cubic
Bosch	Thimble type	9	25	<10	main
	Planar type	8	~ 0	60	40
NTK	Thimble type	7	~ 0	55	rest
Denso	Thimble type	10	23	<10	main
AC-Spark Plug/ Delphi	Thimble type	10	20	<10	main

En plus d'assurer la stabilité de la structure ZrO_2 , les additifs contribuent également à la création de lacunes d'oxygène résultant de la substitution de Zr^{4+} avec des cations positifs moins chargés (Y^{3+}). Dans la notation de Kroger-Vink, cela peut être représenté par l'équation suivante :



Dans cette équation, $V_o^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d'oxygène, Y'_{Zr} un cation Y^{3+} qui a remplacé un ion Zr^{4+} dans la structure et O_o^x des ions d'oxygène en position normale dans le réseau. La mobilité et donc la conductivité ionique s'établit grâce aux défauts ponctuels ; les ions peuvent soit occuper des sites interstitiels (défaut de Frenkel) soit des lacunes dans le réseau cristallin (défaut de Schottky). Sachant que la mobilité des ions dépend toujours de la température, une température supérieure à 300 °C est nécessaire pour assurer une bonne conduction ionique ($> 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$) dans le cas de YSZ.

I.3.2 Le principe de fonctionnement et les théories proposées

L'utilisation la plus fréquente d'un capteur potentiometrique dans une application d'échappement automobile pour détecter l'oxygène, date de 1961 (Weissbert et Ruka [52]). Ce

type de capteur, connu sous le nom de sonde lambda, a une configuration simple qui consiste en un électrolyte YSZ séparant deux compartiments de gaz (l'un exposé au gaz cible, le second maintenu sous air). Dans chaque compartiment, une électrode de platine est en contact avec l'électrolyte solide. En connaissant la pression d'oxygène dans un compartiment et la force électromotrice mesurée (FEM), la pression d'oxygène dans le deuxième compartiment peut être calculée avec la loi de Nernst.

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{O_2}^{work}}{p_{O_2}^{ref}} \quad (E.I.3)$$

$p_{O_2}^{work}$: pression de O_2 dans le compartiment de mesure

$p_{O_2}^{ref}$: pression de O_2 dans l'air

R: constante des gaz parfaits [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

T: température [K]

F : constante de Faraday, ($1F=96\,485 \text{ C mol}^{-1}$)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction

Cette équation résulte de la diffusion de l'oxygène sous forme ionique dans la zircone yttrée et de la réaction électrochimique dite réaction de l'électrode à oxygène:



Cette loi est valable uniquement si la réaction d'électrode à oxygène est à l'équilibre thermodynamique.

Cependant, au milieu des années 70, Jan Fleming a observé qu'en présence de gaz réducteurs dans l'échappement, les capteurs d'oxygène ne suivent plus cette loi [53]. Il a proposé la théorie du potentiel mixte qui implique qu'un potentiel mixte s'établit au point de contact triple entre l'électrode, l'électrolyte et la phase gaz. Le potentiel mixte correspond à deux réactions électrochimiques qui se déroulent simultanément sur la même électrode à savoir la réduction électrochimique de l'oxygène et l'oxydation électrochimique d'un gaz réducteur comme CO ou NO (Figure I - 8). Les réactions électrochimiques se déroulent au point triple car ces réactions ont besoin de la présence des gaz, des électrons et des ions oxygène en même temps.

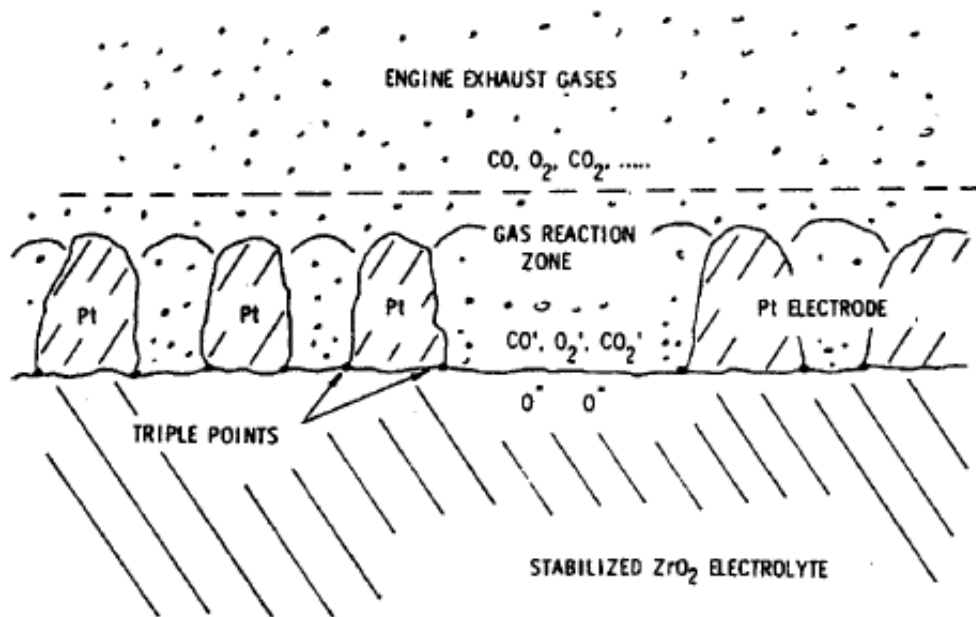


Figure I - 8: Représentation schématique de la région électrode/électrolyte [53].

Dans la suite, cette théorie de potentiel mixte a été élargie entre autres par Williams et al [29], [54]. Ces auteurs ont observé que le système Pt|YSZ|Au développe une tension différente de celle observée sous oxygène à 600°C en présence de monoxyde de carbone. Pour expliquer ce phénomène, ils ont proposé le schéma montré dans la figure I - 9. Sur cette dernière, $E(O)$ représente le potentiel de référence pour une pression d'oxygène égale à 1 atmosphère, $E(O_2)$ est le potentiel d'équilibre correspondant à un certain taux d'oxygène en l'absence de gaz réducteur et $E(CO/CO_2)$ décrit le potentiel d'équilibre sous un gaz réducteur comme le monoxyde de carbone en l'absence d'oxygène. Le potentiel mixte d'une électrode est alors fixé à la valeur correspondant à l'intersection entre la courbe de polarisation de la réduction électrochimique de l'oxygène avec celle de l'oxydation électrochimique du gaz réducteur.

Ce modèle a été beaucoup étudié dans les années suivantes [55], [56], [57]. Il est similaire au modèle pour la détection des NO_x proposé par Miura [58] et est valide pour une concentration de gaz réducteur beaucoup plus faible que celle de l'oxygène. En conséquence, le courant d'oxydation électrochimique du réducteur sur les électrodes d'or et de platine est faible. A l'état stationnaire, le courant est en théorie égal au courant de réduction de l'oxygène sur les électrodes, ce qui conduit aux potentiels $E_m(Au)$ et $E_m(Pt)$.

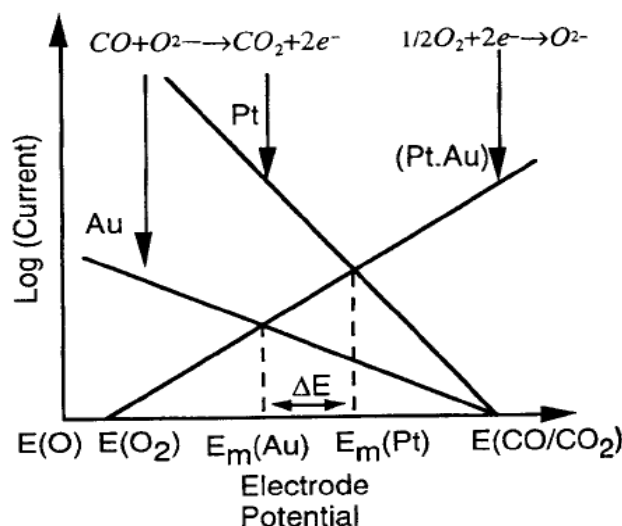


Figure I - 9: Schéma de potentiel mixte proposé par Williams pour CO [54].

Cependant, certains ont critiqué ce modèle de potentiel mixte car il ne tient pas compte du fait que NO est un gaz thermodynamiquement instable qui peut se décomposer sur l'électrode de platine. Ainsi la condition d'équilibre thermodynamique nécessaire pour établir un potentiel mixte n'est pas satisfaite [59].

D'autres auteurs partent du principe que la sensibilité aux NO_x d'un capteur ne dépend pas que des réactions électrochimiques mais aussi de l'activité catalytique et des caractéristiques d'adsorption/désorption des polluants sur les électrodes [60]. Ils prennent en considération la théorie de l'adsorption préférentielle qui indique que le changement de FEM est dû à une adsorption préférentielle d'espèces gazeuses (i.e. CO) autres que l'oxygène.

Dans ce modèle, les auteurs considèrent que l'électrolyte solide YSZ contient des lacunes d'oxygène. Au point triple, les atomes d'oxygène adsorbés, les électrons et les lacunes d'oxygène sont en équilibre avec l'oxygène du réseau (réaction E.I.5).



Les espèces réductrices adsorbées sur l'électrode réagissent avec l'oxygène adsorbé et changent donc la concentration de ce dernier au voisinage ou sur les lacunes d'oxygène [61], [62], [63], [64].

Le potentiel qui s'établit est régi par la réaction de l'électrode à oxygène et donc la loi de Nernst s'applique. La pression partielle d'oxygène étant diminuée localement, le potentiel varie en

conséquence. En outre les électrodes présentent dans ce cas des propriétés catalytiques pour oxyder les gaz d'échappement réducteurs afin d'amener les réactions à l'équilibre thermodynamique [59], [65]. Par conséquent, dans le cas de CO par exemple, ce dernier peut être entièrement converti en CO_2 par combustion catalytique, supprimant ainsi l'oxydation électrochimique du CO nécessaire à l'établissement d'un potentiel mixte.

I.3.3 Configuration du capteur

Généralement on distingue 2 types différents de capteurs potentiométriques en fonction du nombre d'atmosphères auxquelles le capteur est soumis. Le type conventionnel est le capteur à deux compartiments. Un exemple très connu est la sonde lambda présentée auparavant ou le capteur Okamoto (Figure I - 10). Dans les deux cas, il y a une électrode qui est en contact avec le mélange à analyser et une électrode en contact avec une autre atmosphère dont la concentration d'oxygène est connue.

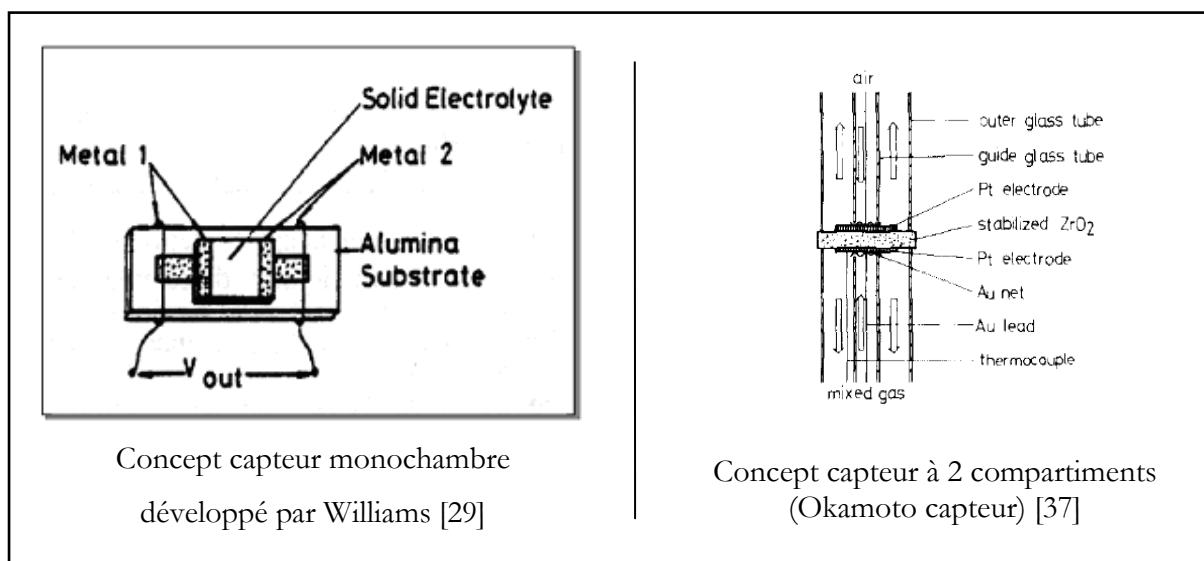


Figure I - 10: Comparaison capteur monochambre et capteur à 2 compartiments.

Pour le deuxième type, le capteur monochambre, qui est habituellement planaire, n'est exposé qu'à un seul mélange de gaz à la fois, autrement dit, il n'existe pas un gaz de référence. Ce type de capteur dispose généralement d'une électrode composée d'un matériel catalytique (i.e. Pt) qui permet de catalyser l'oxydation d'un gaz réducteur comme CO ou NO et une électrode

catalytiquement moins active (i.e. Au). Cette différence catalytique est nécessaire pour assurer une grande sensibilité du capteur.

Un des premiers qui a déposé un brevet sur le capteur potentiometrique monochambre était Williams en 1982 [29]. A l'époque, il a travaillé sur un capteur composé d'un électrolyte solide en alumine beta et deux électrodes métalliques. Ce capteur était capable de détecter des gaz réducteurs tels que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone.

I.3.4 Travaux antérieurs au laboratoire

Inspirés par des travaux de Williams, plusieurs thèses et travaux ont été consacrés, à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, au développement d'un capteur potentiometrique monochambre. E. Fascetta a tout d'abord cherché à optimiser les performances de détection d'un tel capteur pour le dioxyde de soufre et le monoxyde de carbone, en particulier en traitant l'alumine beta à 600 °C sous 1 % de SO₂ pour obtenir une plus grande stabilité chimique [66] (Figure I - 11).

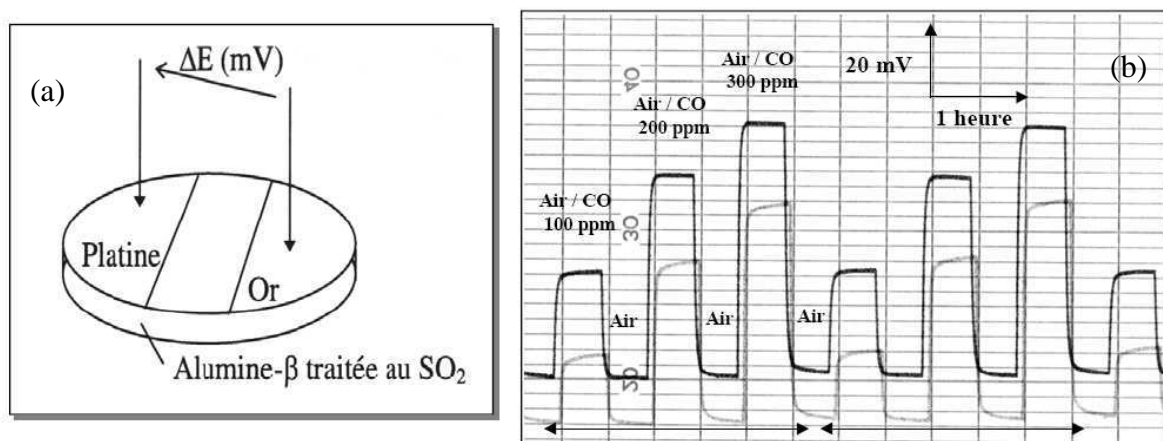


Figure I - 11: Dispositif développé (a) et résultats obtenus (b) par Eliette Fascetta [66].

Ce travail a été complété par Christophe Pupier qui a étudié la dépendance de la réponse du capteur aux paramètres expérimentaux [67]. Particulièrement, il a travaillé sur l'influence de l'oxygène. Les réponses de capteur en fonction de la pression partielle d'oxygène et aussi de la température du capteur sont montrées dans la figure I – 12.

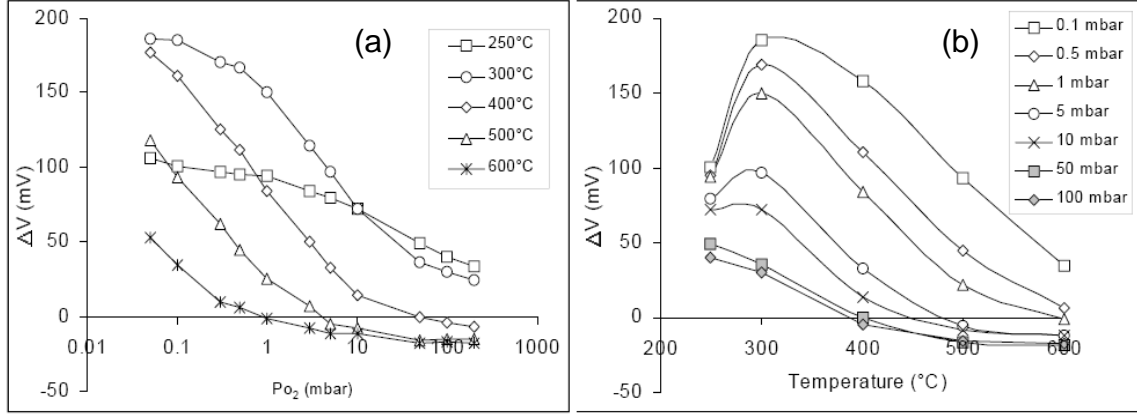


Figure I - 12: FEM en fonction (a) de la pression partielle d'oxygène (b) des différentes températures pour un capteur Pt/β-Al₂O₃/Au [67].

Un comportement complexe est observé. A une température fixée, les réponses sont décroissantes avec la pression d'oxygène. Par exemple, le signal du capteur passe de +200 mV à -15 mV quand la pression partielle d'oxygène augmente de 0,1 à 100 mbar à 400 °C. A pression d'oxygène fixée, les réponses présentent un maximum situé à 300 °C.

Suite à ces observations, C. Pupier a proposé un modèle qui tient compte de deux espèces oxygénées adsorbées au point triple, notamment O⁻s et O²⁻s, et qui permet de simuler les variations complexes de réponse en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Les deux réactions d'adsorption considérées sont:



Sur cette base, la différence du potentiel peut se calculer à l'aide de l'équation suivante:

$$\Delta V = \left[\alpha \frac{K_{1(\text{Pt})} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{1 + K_{1(\text{Pt})} \sqrt{p_{\text{O}_2}} (1 + K_{2(\text{Pt})})} \right]^2 - \left[\alpha \frac{K_{1(\text{Au})} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{1 + K_{1(\text{Au})} \sqrt{p_{\text{O}_2}} (1 + K_{2(\text{Au})})} \right]^2 \quad (\text{E.I.8})$$

K_1, K_2 : constantes d'équilibre des réaction E.I.6 et E.I.7 respectivement

α : constante

p_{O_2} : pression partielle de O₂.

La dernière thèse de cette série était celle de Nicolas Guillet qui a testé la dépendance de la FEM en fonction de la concentration de monoxyde de carbone (Figure I - 13) [68] pour différents paramètres expérimentaux. Il a observé qu'à une température inférieure à 300 °C, la réponse du capteur ($V_{Pt}-V_{Au}$) est négative, mais devient positive pour des températures supérieures à 300 °C. De plus, à température constante lorsque la pression d'oxygène est diminuée de 10 mbar à 0,1 mbar, la réponse initialement positive devient négative pour des pressions inférieures à 1 mbar, ce qui veut dire que la réponse à CO est dépendante de la pression d'oxygène.

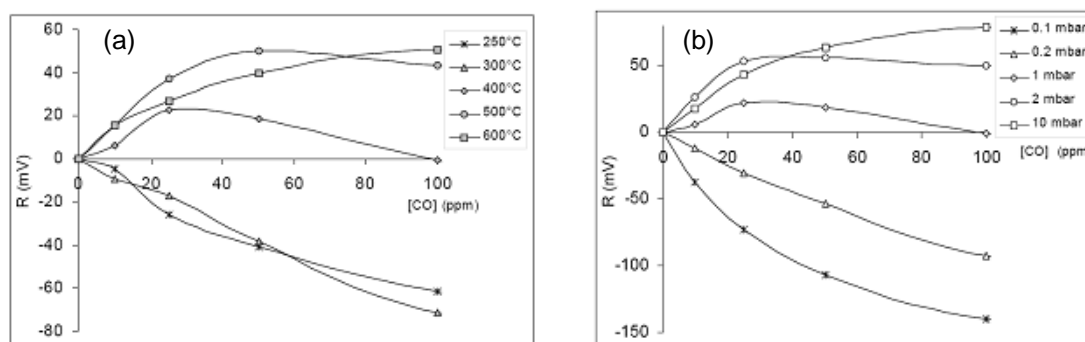
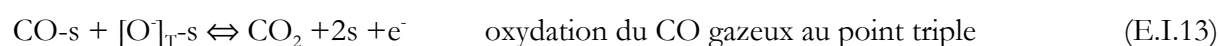
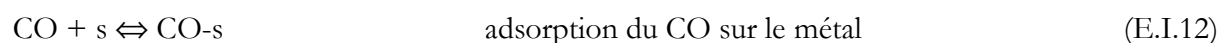
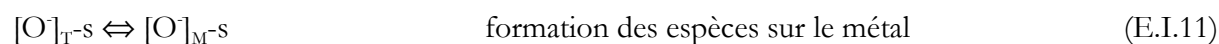
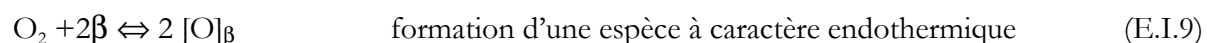


Figure I - 13: Réponse en fonction de la concentration de CO pour (a) différentes températures à $p_{O_2}=1$ mbar (b) différentes pressions partielles d'oxygène à 400 °C.

De plus, pour calculer le FEM en présence de CO et O₂, N. Guillet a proposé une équation basée sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle prend en compte les réactions chimiques suivantes :



D'après ces réactions, la différence de potentiel se calcule, selon l'équation suivante:

$$\Delta V = \gamma \left[\frac{K_{\alpha}^{Pt} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{\alpha}^{Pt} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4^{Pt} P_{CO}} \right]^2 - \left[\frac{K_{\alpha}^{Au} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{\alpha}^{Au} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4^{Au} P_{CO}} \right]^2 \quad (E.I.14)$$

K_α, K_3, K_4 : constantes d'équilibre

γ : constante

Les équations E.I.8, E.I.14 sont uniquement vérifiées pour un système à base d'alumine beta et de deux électrodes métalliques. Il reste à étudier si ce modèle peut être appliqué à un système à base de YSZ, car les propriétés de β -Al₂O₃ et de YSZ sont très différentes.

I.4 Etat de l'art sur le développement des capteurs NO_x de type électrochimique

Malgré beaucoup d'efforts de recherche sur le développement d'un capteur sensible et sélectif aux NO_x, à ce jour, mis à part le capteur NO_x de la société NGK, seuls quelques prototypes de laboratoire existent.

Le problème majeur reste l'interférence venant des autres gaz polluants et réactifs dans le pot d'échappement [69], [70], [71], [72]. Dans la section suivante, nous allons détailler les différentes approches reportées dans la littérature pour remédier à ce problème.

I.4.1 Amélioration de sélectivité aux oxydes d'azote (NO_x)

Le défi majeur aujourd'hui réside dans le développement d'un capteur électrochimique à base d'YSZ sélectif et sensible aux oxydes d'azote (NO et NO₂). Les quatre solutions principales proposées seront décrites ci-après.

- Cas des électrodes sélectives aux NO_x

En tenant compte du fait que la sélectivité et la sensibilité d'un capteur électrochimique vis-à-vis d'un gaz sont majoritairement dépendantes de la nature des électrodes, une des solutions

la plus simple pour améliorer les propriétés de détection des NOx consiste dans le choix du matériau d'électrode.

Les électrodes les plus communément utilisées sont purement métalliques, comme le couple or et platine [73], [74], [75], [76]. Beaucoup d'intérêts sont également portés sur des oxydes métalliques (WO_3 [77], [78], [79], NiO [80], [81], ZnO [81], SnO_2 [82], V_2O_5 [83], Cr_2O_3 [84], etc.) des pérovskites (LaFeO_3 [85], $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ [86], LaCrO_3 , etc.) des spinelles (NiCr_2O_4 [87], CdCrO_4 [88], CdMn_2O_4 [89], ZnFe_2O_4 [90], ZnCr_2O_4 [91], CuCr_2O_4 [92], etc.) utilisés comme électrode de travail, l'électrode de référence étant elle-même en platine. La performance de ces électrodes dépend naturellement de la température de fonctionnement.

Cependant, dans la présente thèse, nous nous sommes essentiellement focalisés sur un système composé par des électrodes d'or et de platine. Ainsi ce mode d'amélioration n'a pas été l'objet de l'étude.

- Utilisation d'un filtre catalytique

Une deuxième possibilité est l'utilisation d'un filtre catalytique [93], [94], [95], [96] ou une électrode d'oxydation [97] afin d'oxyder les gaz réducteurs, notamment CO , H_2 , NH_3 et C_xH_y qui constituent des interférents par rapport aux NO_x . En même temps, l'utilisation d'un catalyseur permet de fixer le rapport entre NO et NO_2 correspondant à l'équilibre thermodynamique, ainsi à la température de fonctionnement du capteur. En conséquence il est possible de mesurer un signal « NO_x total ».

- Polarisation des électrodes

La troisième solution consiste à appliquer un courant ou une tension pour polariser les électrodes [98], [99]. Effectivement, cette démarche est basée sur le concept des capteurs ampérométriques où les réactions d'électrodes sont suscitées par le potentiel appliqué et le courant limitant qui est contrôlé par une barrière de diffusion [101], [102], [103], [104], [105]. L'avantage du mode ampérométrique est que le signal de détection est proportionnel à la concentration de gaz, tandis que la réponse du capteur potentiométrique est souvent reportée comme variant en fonction du logarithme de la concentration de gaz. Par contre, la sélectivité est

une contrainte majeure pour les capteurs ampérométriques, car toutes les espèces qui contiennent l'ion mobile de l'électrolyte peuvent contribuer au courant et se comporter ainsi comme interférent. Cela pose surtout un problème, car le courant généré par le capteur est très faible.

- Mode impedancemétrique

Finalement, il est également possible de travailler dans le mode impedancemétrique afin de supprimer les interférences venant d'autres gaz combustibles et de l'oxygène [106], [107], [108]. Par rapport aux modes potentiométrique et ampérométrique, un courant ou une tension alternative de fréquence variable est appliqué entre les électrodes. L'impédance mesurée entre les électrodes peut alors varier avec la concentration en NO_x dans une gamme de fréquence bien choisie. Cependant cette méthode semble être assez complexe à ce stade pour être applicable dans les échappements réels. Pour cette raison elle n'a pas été étudiée dans le cadre de cette thèse.

Entre toutes les possibilités mentionnées pour améliorer la sélectivité et la sensibilité aux NO_x , les solutions avec un filtre catalytique et la technique de polarisation ont été retenues. Un état de l'art plus précis sur les filtres et la polarisation sera donné dans les chapitres IV et V respectivement.

I.4.2 Solution industrielle existante

Le capteur de NO_x le plus connu et utilisé pour l'application échappement automobile est commercialisé par la société NGK INSULATORS LTD en coopération avec Siemens VDO qui s'est chargé de l'unité de contrôle électronique.

Sur leur site internet (www.ngk.co.jp, www.vdo.fr), la précision du capteur est donnée à ± 10 ppm pour de faibles concentrations en NO_x et à ± 10 % pour une concentration supérieure à 100 ppm.

Ce capteur est basé sur le principe du mode ampérométrique et comporte deux chambres. Son schéma est montré sur la figure I - 14. Dans la première chambre, les gaz d'échappement entrent par des trous de diffusion qui représentent une barrière de diffusion. L'oxygène est

éliminé par un système de pompage d'oxygène jusqu'à une concentration où la décomposition des NO_x ne se déroule encore pas. Ce procédé est contrôlé par une unité de mesure de la concentration d'oxygène.

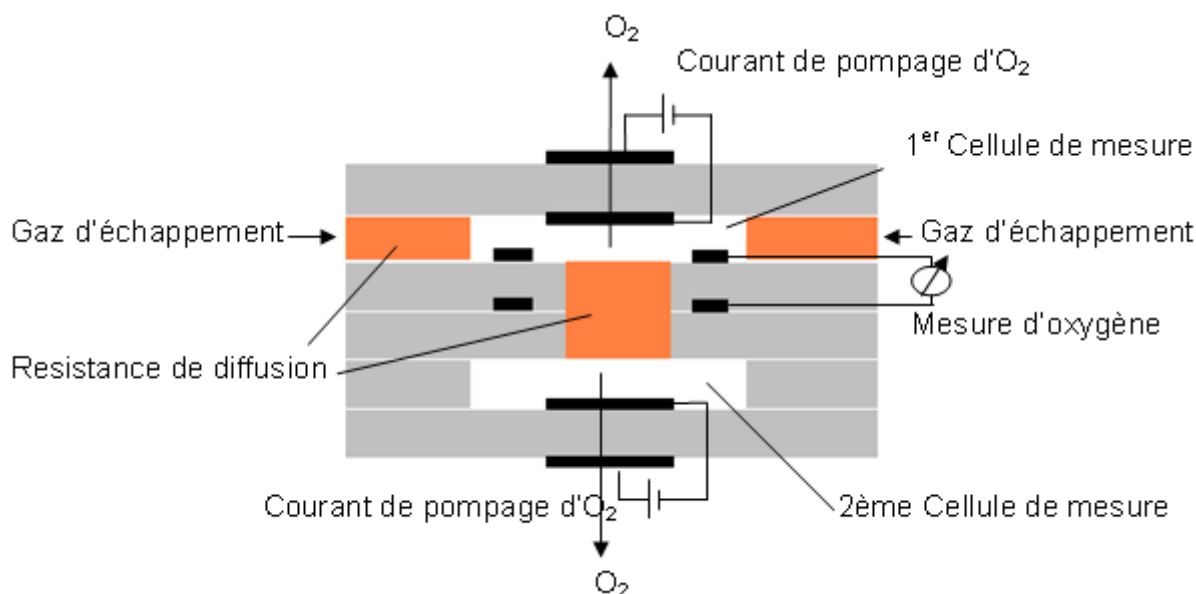


Figure I - 14: Schéma du capteur NO_x NGK [109].

Ensuite le mélange de gaz appauvri en oxygène pénètre, après avoir traversé une barrière de diffusion, dans une deuxième chambre de mesure où la concentration d'oxygène est à nouveau diminuée par un système de pompage d'oxygène jusqu'à ce que NO soit réduit en N_2 et O_2 . La quantité des ions « oxygène » qui se forment peut être calculée simplement en mesurant des ions « oxygène » créés par la réaction électrochimique de réduction de NO . On observe alors une relation linéaire entre le courant de pompage d'oxygène dans la deuxième chambre et la concentration de NO_x .

Cependant même si ce capteur a montré de bonnes performances, avec des normes EURO plus strictes il est nécessaire de développer une nouvelle génération de capteurs plus simples, moins chers et présentant des caractéristiques encore plus précises.

Références

- [1] D. L. Mauzerall, B. Sultan, N. Kim et D.F. Bradford, *Atmospheric Environment* 39, 16 (2005) p. 2851
- [2] L. Folinsbee, *Toxicology and industrial health* 8 (1992) p. 273
- [3] J. M. Samet et R. BASU, *Journal of environmental medicine* 1 (1999) p. 173
- [4] EEA (European Environment Agency), National Emission Ceilings (NEC) Directive status report 2008, Reporting by the Member States under Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants
- [5] R. J. Farrauto et R. M. Heck, *Catalysis Today* 55, 1-2 (2000) p. 179
- [6] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi et S. Matsumoto, *Catalysis Today* 27 (1996) p. 63
- [7] W. Bogner, M. kramer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtlander, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley et D.E. Webster, *Applied Catalysis B* 7 (1995) p. 153
- [8] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova et E. Tronconi. *Journal of Catalysis* 204 (2001) p. 175
- [9] B. Westerberg et E. Fridell, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165 (2001) p. 249
- [10] S. S. Chaugule, A. Yezerets, N. W. Currier, F. H. Ribeiro et W. N. Delgass, *Catalysis Today* 151, 3-4 (2010) p. 291
- [11] K. Taylor. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 35 (1993) p. 457
- [12] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti, *Applied Catalysis B* 18 (1998) p. 1
- [13] M. Koebel, M. Elsener et M. Kleemann. *Catalysis Today* 59 (2000) p. 335
- [14] A. Obuchi, A. Ohi, M.Nakamura, A.Ogata, K. Mizuno et H. Ohuchi, *Applied Catalysis B* 2, 1 (1993) p. 71
- [15] R. Burch et P. J. Millington, *Catalysis Today* 26, 2 (1995) p.185
- [16] R. Burch et P. J. Millington, *Catalysis Today* 29, 1-4, 31 (1996) p. 37
- [17] N. Docquier et S. Candel, *Progress in Energy and Combustion Science* 28, 2 (2002) p. 107
- [18] M. V. Twigg, *Applied Catalysis B* 70, 1-4 (2007) p. 2
- [19] N. Miura, M. Nakatou et S. Zhuiykov, *Sensors and Actuators B* 93, 1-3 (2003) p. 221
- [20] W. Göpel, J Hesse, J.N. Zemel, *Sensors- a comprehensive study*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (1989-1991)
- [21] D. Kohl *Journal of Physics D* 34 (2001) R125

-
- [22] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi et M. Nagatani, *Analytical Chemistry* 34 (1962) p. 1502
- [23] N. Taguchi, Japanese Patent 45-38200 (1962)
- [24] N. Taguchi, US Patent 3644795 (1972)
- [25] T. Takahashi, N. Ogawa, T. Yoshida, Y. Katsuda, US Patent No. 5,705,129 (1998)
- [26] A.A. Tomchenko, V.V. Khatko et I.L. Emelianov, *Sensors and Actuators B* 46 (1998) p. 8
- [27] M. Sauvan et C. Pijolat, *Sensors and Actuators B* 58 (1999) p. 295
- [28] H. Debeda, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat et P. Massok, *Sensors and Actuators B* 44 (1997) p. 248
- [29] D.E. Williams, UK patent Application GB 2 119 933 A (1982)
- [30] M. Ando, T. Kobayashi et M. Haruta, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) p. 851
- [31] J. Mulrooney, J. Clifford, C. Fitzpatrick, P. Chambers et E. Lewis, *Sensors and Actuators A* 144, 1 (2008) p. 13
- [32] B. Culshaw, *Handbook of Optical Fibre Sensing Technology*, Wiley (2002) p. 286
- [33] G. Hötzel, W. Weppner *Solid State Ionics* 18-19, 2 (1986) p. 1223
- [34] T. Maruyama, X. Y. Ye et Y. Saito, *Solid State Ionics* 23 (1987) p. 113
- [35] Y. Shimizu et K. Maeda, *Chemical Letters* (1996) p. 117
- [36] R. Lalauze, E. Visconte, L. Montanaro, et C. Pijolat, *Sensors and Actuators B* 13-14 (1993) p. 241
- [37] H. Okamoto, H. Obayashi et T. Kudo, *Solid State Ionics* 1, 3-4 (1980) p. 319
- [38] W.C. Maskell, *Journal of Physics E* 20 (1987) p. 1156
- [39] R. Chand, US Patent No. 3,622,487 (1971)
- [40] K. Nagashima et T. Hobo. *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) p. 480
- [41] S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth et W. Göpel, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) p. 543
- [42] M. J. Tierney, H. L. Kim, M. Madou et T. Otagawa, *Sensors and Actuators B* 13, 1-3 (1993) p. 408
- [43] G. Alberti, F. Cherubini et R. Palombari, *Sensors and Actuators B* 37 (1996) p. 131.
- [44] N. Miura, M. Iio, G. Lu et N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 35/36 (1996) p. 124
- [45] K. Ishibashi, T. Kashima et A. Asada, *Sensors and Actuators B* 13 (1993) p. 41
- [46] G. C. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos et S. Brosda, *Electrochemical activation of catalysis: promotion, electrochemical promotion and metal-support interactions*, Kluwer Academic Publishers, New York (2001)
- [47] H. Richert, *Solid Ionic conductors: Principles and Applications*, *Angewandte Chemie International Edition*, England (1978)

-
- [48] W.L. Worrell, Solid electrolytes, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1977) p. 142
- [49] C.B. Choudhary, H.S. Maiti et E.C. Subbarao, Solid electrolytes and Their Applications, Plenum Press, New York-London (1980)
- [50] E. C. Subbarao, Advanced Ceramics 3 (1981) p. 1
- [51] J. Riegel, H. Neumann et H. M. Wiedenmann, Solid State Ionics 152-153 (2002) p. 783
- [52] J. Wiessbert, R. Ruka, Review of Scientific Instruments 32 (1961) p. 593
- [53] W. J. Fleming, Journal of the Electrochemical Society 124 (1977) p. 21
- [54] D. E. Williams, P. McGeehin, et B. C. Tofield, Proceeding 2nd European Conference of Solid State Chemistry (1982) p. 275
- [55] J.W. Fergus, Sensors and Actuators B 122 (2007) p. 683
- [56] P. T. Moseley, Measurement Science Technology 8 (1997) p. 223
- [57] U. Guth et J. Zosel, Ionics 10 (2004) p. 366
- [58] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa et M. Hasei, Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) p. L33
- [59] E.D. Wachsman, Solid-State Ionic Dev. III, Electrochemical Society Proceedings 2002-26 (2003) p. 215
- [60] E.D. Bartolomeo, M.L. Grilli et E. Traversa, Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) p. H133
- [61] V. Plashnitsa, Characterization of the CO sensitivity of electrode materials by solid electrolyte galvanic cells, thèse Max-Planck-Institut (2004)
- [62] A. Vogel, G. Baier, et V. Schuele, Sensors and Actuators B 15-16 (1993) p. 147
- [63] H. Okamoto, H. Obayashi et T. Kudo, Solid State Ionics 3/4 (1981) p. 453
- [64] H. G. Lintz et C. G. Vayenas, Angewandte Chemie 28 (1989) p. 708
- [65] F. Menil, V. Coillard, C. Lucat, Sensors and Actuators B 67, 1-2 (2000) p. 1
- [66] E. Fascetta, Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta, Interpretation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone, thèse INPG-ENSMSE (1993)
- [67] C. Pupier, Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta, thèse INPG-ENSMSE (1999)
- [68] N. Guillet, Etude d'un capteur de gaz potentiométrique influence et rôle des espèces oxygènes de surface sur la réponse électrique, thèse MICC-ENSMSE (2002)
- [69] J.C. Yang et P.K. Dutta, Sensors and Actuators B 123 (2007) p. 929

-
- [70] N.F. Szabo et P.K. Dutta, *Sensors and Actuators B* 88 (2003) p. 168
- [71] S. Zhuiykov et N.Miura, *Sensors and Actuators B* 121 (2007) p. 639
- [72] Xiong et G.M. Kale, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) p. 101
- [73] D.E. Williams, P. McGeehin et B.C. Tofield, *Proceedings of the 2nd European Conference on Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1983) p. 275
- [74] R. Mukundan, E. Brosha, D. Brown et F. Garzon, *Electrochemical Society Letters* 2, 8 (1999) p. 412
- [75] T. Hibino, Y. Kuwahara, S. Wang, S. Kakimoto and M. Sano, *Electrochemical Society Letters* 1, 4 (1998) p. 197
- [76] Tadashi Nakamura, Yoshiyuki Sakamoto, Keiichi Saji, Jiro Sakata, *Sensors and Actuators B* 93, 1-3 (2003) p. 214
- [77] G. Lu, N. Miura et N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) p. 125
- [78] E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli et E. Traversa, *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) (5) p. H133
- [79] A. Dutta, N. Kaabbuathong, M.L. Grilli, E. Di Bartolomeo et E. Traversa, *Bulletin of Material Science* 15 (2002) p. 451–453
- [80] N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu et N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 86–87 (1996) p. 1069
- [81] D.L. West, F.C. Montgomery et T.R. Armstrong, *Sensors and Actuators B* 111–112 (2005) p. 84–90
- [82] J.F. McLeer, P.T. Moseley et D.E. Williams, *Sensors and Actuators* 17 (1989) p. 313.
- [83] S. Käding, S. Jakobs et U. Guth, *Ionics* 9 (2003) p. 151
- [84] Y. Shimizu et K. Maeda, *Chemical Letters* (1996) p. 117
- [85] N.N. Toan, S. Saukko et V. Lantto, *Physics B* 327 (2003) p. 279
- [85] D.L. West, F.C. Montgomery et T.R. Armstrong, *Sensors and Actuators B* 106 (2005) p. 758
- [87] S. Zhuiykov, T. Nakano, A. Kunimoto, N. Yamazoe and N. Miura, *Electrochemical Community* 3 (2001) p. 97
- [88] G. Lu, N. Miura, et N. Yamazoe, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) p. 1445
- [89] N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu et N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) p. 1069
- [90] Norio Miura, Serge Zhuiykov, Takashi Ono, Masaharu Hasei et Noboru Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 83, 1-3 (2002) p. 222
- [91] N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, *Electrochemistry Communications* 4, 4 (2002) p. 284
- [92] W. Xiong et G.M. Kale, *Sensors and Actuators* 119, 2 (2006) p. 409

-
- [93] S. Kitsukawa, H. Nakagawa, K. Fukuda, S. Asakura, S. Takahashi et T. Shigemori, The interference elimination for gas sensor by catalyst filters, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) p. 120
- [94] M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank et H. Meixner, *Sensors and Actuators B* 69 (2000) p. 205
- [95] O. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat et F. Lefebvre, *Sensors and Actuators B* 67 (2000) p. 235
- [96] N.F. Szabo et P.K. Dutta, *Sensors and Actuators B* 88 (2003) p. 168
- [97] T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto et N. Miura, *Solid State Ionics* 175, 1-4 (2004) p. 503
- [98] N. Mirua, G. Lu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 52, 1-2 (1998) p. 169
- [99] P. K. Sekhar, E. L. Brosha, R. Mukundan, W. Li, M. A. Nelson, P. Palanisamy et F. H. Garzon, *Sensors and Actuators B* 144, 1 (2010) p. 112
- [100] S. Somov, G. Reinhardt, U. Guth et W. Göpel, *Sensors and Actuators B* 35/36 1996) p. 409
- [101] K.-Y. Ho, M. Miyayama et H. Yanagida *Journal of the ceramic Society of Japan* 104 (1996) p. 995
- [102] T. Hibino, Y. Kuwahara, T. Otsuka, N. Ishia et T. Oshima, *Solid State Ionics* 107 (1998) p. 213
- [103] N. Miura, G. Lu, M. Ono et N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 117 (1999) p. 283
- [104] P. Schmidt-Zhang, K. P. Sandow, F. Adolf, W. Göpel et U. Guth, *Sensors and Actuators B* 70 (2000) p. 25
- [105] A. Dutta et T. Ishihara, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) p. 309
- [106] N. Miura, M. Nakatou et S. Zhuiykov, *Electrochemistry Communications* 4, 4 (2002) p. 284
- [107] M. Stranzenbach, E. Gramckow, B. Saruhan, *Sensors and Actuators B: Chemical* 127, 1 (2007) p. 224
- [108] K. Shimizu, K. Kashiwagi, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, H. Yokoi et A. Satsuma *Sensors and Actuators B* 130, 2 (2008) p. 707
- [109] M. Ando, N. Ishida, S. Sugaya, T. Oshima, N. Nandanami, T. Otsuka, Y. Sato, T. Okumura, et Y. Kuzuya, NGK Spark Plug Co, Ltd., United States Patent 6923902 (2005)

Chapitre II

DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE DU CAPTEUR ET LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré aux techniques d'élaboration et de caractérisation des capteurs potentiométriques. D'une part, nous présentons la fabrication d'un capteur monochambre qui peut satisfaire les exigences d'une application industrielle dans le domaine automobile. D'autre part la réalisation d'un capteur laboratoire à deux atmosphères qui sert à la compréhension des mécanismes est décrite.

CHAPITRE II DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE DU CAPTEUR ET LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II.....	32
II.1 Fabrication d'un capteur de gaz planaire monochambre	34
II.1.1 Mise en forme par sérigraphie	34
II.1.1.1 Electrolyte solide - Zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium	35
II.1.1.2 Eléments chauffants.....	36
II.1.1.3 Connectiques et plots de soudures	38
II.1.1.4 Les électrodes.....	39
II.1.1.5 Diélectriques.....	40
II.1.1.6 Couche protectrice	41
II.1.2 Mise en forme des électrodes par pulvérisation cathodique	41
II.1.3 Banc de test « capteur » sous gaz synthétique (EMSE).....	43
II.1.3.1 Electronique de mesure.....	44
II.1.4 Stabilité et incertitude de mesure.....	45
II.2 Banc de test « réacteur à deux atmosphères » (IRCELYON)	48
II.2.1 Préparation du réacteur.....	48
II.2.2 Dispositif expérimental.....	49
II.3 Techniques de caractérisation.....	50
II.3.1 La diffraction de rayons X (DRX)	50
II.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	51
II.3.3 Désorption programmée en température	51
Références.....	52

II.1 Fabrication d'un capteur de gaz planaire monochambre

II.1.1 Mise en forme par sérigraphie

La sérigraphie est une technique assez souvent utilisée pour le dépôt d'une couche épaisse entre 10 et 100 μm . Cette méthode d'impression consiste à transférer une encre à l'aide d'une raclette à travers des mailles d'un écran selon un motif choisi. Pour la fabrication des capteurs étudiés dans cette thèse, un appareil de sérigraphie de la société Aurel de modèle C890 est utilisé.

Les encres utilisées se composent d'une poudre de matériau inorganique (élément actif), d'un liant et d'un solvant organique. Le liant organique sert à la fois à assurer la cohésion de l'élément déposé avant le traitement thermique et à la cohésion de la couche après le traitement thermique, tandis que le solvant liquéfie l'encre et les lubrifiants pour le mouillage. Pour les électrodes, l'élément chauffant, le diélectrique, les connectiques et les plots soudure, on utilise des encres commerciales fournies par l'entreprise ESL Europe. Les encres pour l'élément sensible et les filtres sont élaborées à partir d'une poudre commerciale en ajoutant des liants et solvants organiques.

Pour réussir à déposer des couches avec la technologie de sérigraphie il faut une encre qui soit assez fluide pour passer facilement à travers l'écran de sérigraphie et qui ait en même temps une viscosité suffisante pour conserver la forme imposée par l'écran. Ces propriétés demandent des proportions précises entre la poudre, le liant organique et le solvant. De plus, la taille moyenne des grains des poudres joue un rôle important pour l'homogénéité du filtre fabriqué. Par expérience, les meilleurs résultats sont obtenus pour un diamètre des poudres d_{50} entre 1 et 4 μm .

Le dépôt de chaque élément est suivi par des étapes de séchage et de calcination. Le séchage s'effectue en général à 130 °C dans une étuve pendant 20 minutes. La température et la durée de la calcination sont dépendantes du matériau déposé.

II.1.1.1 Electrolyte solide - Zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium

Tous les capteurs réalisés au cours de cette thèse se compose d'un électrolyte solide à base de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ pour Yttria-Stabilised Zirconia). La poudre YSZ de départ que nous avons utilisée provient de la société américaine Superconductive Components Incorporated (SCI) et est dopée à 8 mol % de Y_2O_3 . Sa mise en forme suit dans ses traits principaux un protocole élaboré dans la thèse de D. Rotureau pour une application de pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

La difficulté dans cette démarche est d'effectuer un mélange homogène de 4 g de poudre YSZ, 1,7 g de liant (ESL V400A) puis 20 gouttes de solvant (ESL 404) qui fait que cette encre est chargée à 70 % massique. Nous avons choisi de mélanger l'encre à l'aide d'un homogénéiseur/disperseur (Ultra-Turrax T25) pour obtenir une homogénéisation optimale. Cependant, l'inconvénient de cette méthode est que l'encre a tendance à s'échauffer, ce qui doit commencer à faire évaporer le solvant. Il faut donc ajouter au fur et à mesure du solvant pour obtenir une bonne viscosité de l'encre.

Cette encre est déposée sous forme d'un motif rectangulaire de $2,5 \text{ cm}^2$ sur des supports d'alumine dense (Figure II - 1) d'une épaisseur de 0,37 mm. Après un temps de séchage de 20 minutes à 130°C , les plaques sont recuites à 1380°C pendant 2 heures. La rampe de montée et de descente de température est de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

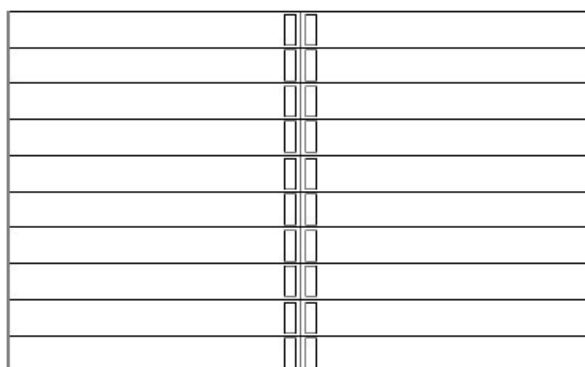


Figure II - 1: Dépôt de YSZ.

Pour caractériser la couche YSZ déposée, une analyse de porosité et une détermination de la surface spécifique sont effectuées. Les résultats obtenus par porosimétrie à mercure a montré qu'il est possible de distinguer 2 familles de pores (Figure II - 2). Dans la première, les pores ont

un diamètre compris entre 1 et 3 μm , pendant que la deuxième famille contient des pores compris entre 20 et 40 μm . La surface spécifique déterminée par la méthode BET est égale à $0,3 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

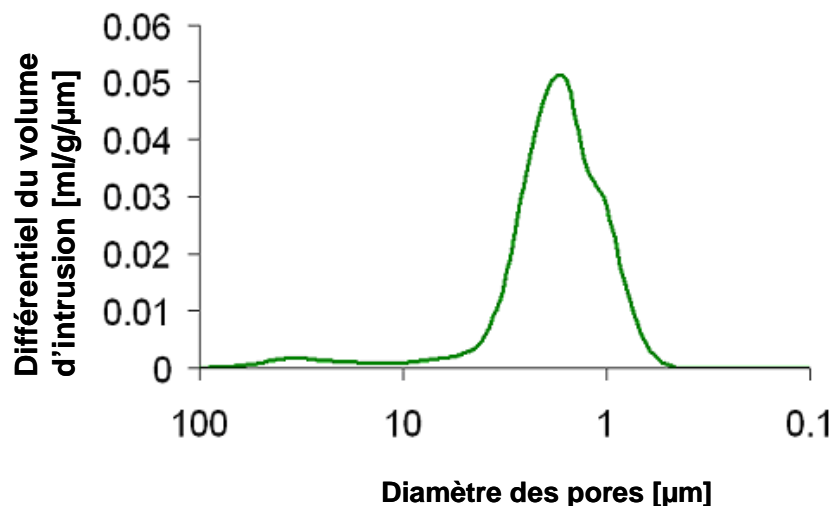


Figure II - 2: Distribution granulométrique d'une couche de YSZ, mesurée par porosimétrie mercure.

II.1.1.2 Eléments chauffants

Afin de maintenir et contrôler la température de fonctionnement du capteur, un élément chauffant en platine (ESL 5545) a été mis en place par sérigraphie au dos du support alumine, en vis-à-vis de l'électrolyte (Figure II - 3), et relié par des pistes en or aux plots de soudure à l'autre extrémité.

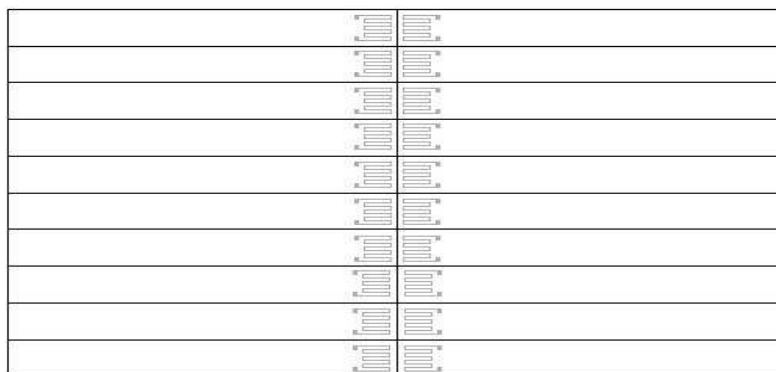


Figure II - 3: Dépôt des éléments chauffants.

Le traitement thermique pour cette étape consiste en un recuit à 980 °C pendant 1heure. La résistance de cet élément chauffant peut varier avec l'épaisseur de la couche, mais elle est comprise entre 3 et 14 Ω à 20 °C. Cet élément permet d'une part de chauffer l'élément sensible par effet Joule, d'autre part de mesurer la température par la mesure de la résistance de platine qui varie linéairement avec la température. Il est alors possible de réguler efficacement la température à une valeur de consigne choisie par des moyens logiciels. L'avantage de ce système de chauffage est sa grande vitesse de montée et descente en température (quelques secondes) pour atteindre la température souhaitée et sa stabilité à haute température.

Un critère important pour assurer pour le contrôle des performances du capteur est l'homogénéité de la distribution de la température sur la partie sensible du capteur. Pour cela, il est important d'évaluer les écarts de température entre les différents points du capteur. Une méthode relativement simple pour réaliser cette estimation est la thermographie infrarouge.

Le travail suivant a été réalisé par Marilyne Roumanie à l'Ecole des Mines de Saint Etienne pour la société Measurement Specialties en octobre 2006. Un élément chauffant a été posé face à une caméra infra rouge (Agema 900) à une distance de 10 cm. La face sans résistance fait front à la caméra. Un générateur de tension alimente la résistance chauffante. Les cartographies expérimentales obtenues pour différentes consignes sont représentées dans la figure II – 4.

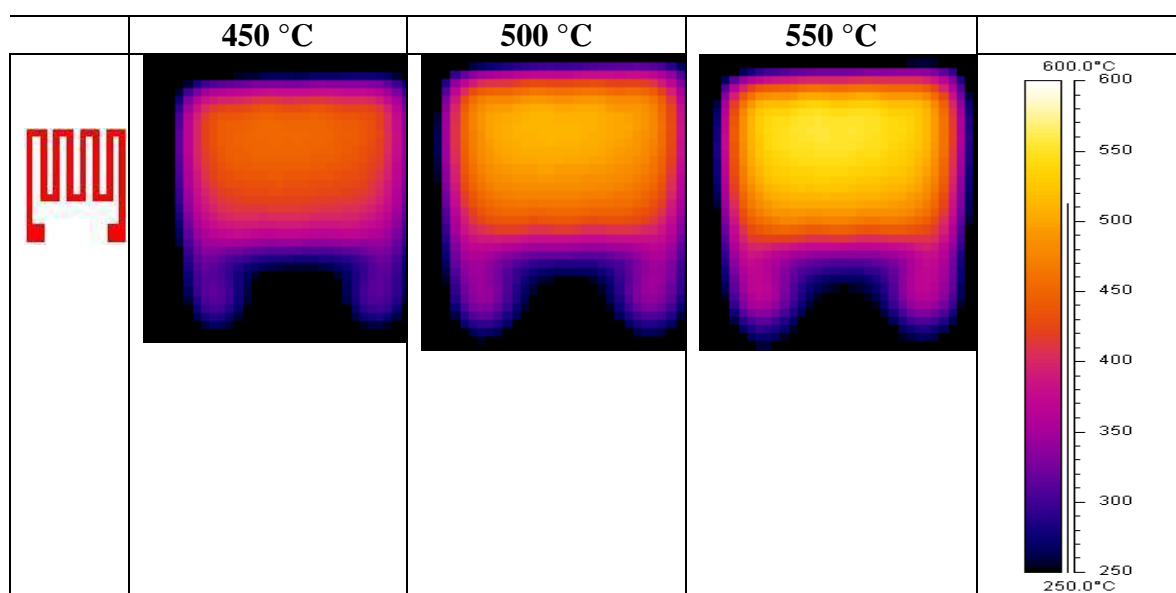


Figure II - 4: Distribution de la température sur la partie sensible pour différentes températures de consignes (450 °C, 50 °C, 550 °C).

Des écarts de température relativement importants sur la partie sensible peuvent être observés. Sur le bord de l'échantillon, la température est visiblement beaucoup plus basse qu'au centre. Pour notre travail cela signifie qu'il faut éviter de déposer l'électrolyte ou des électrodes près du bord du support en alumine.

II.1.1.3 Connectiques et plots de soudures

Afin d'assurer les contacts électriques des électrodes (qui seront déposées après, cf Figure II - 7) et de la résistance de chauffage avec le circuit extérieur, des connectiques et des plots de soudures ont été déposés (Figure II - 5 et Figure II - 6). L'encre utilisée pour les connectiques est composée d'or (ESL 8880-G) pour minimiser les interférences (peu d'effet catalytique). Les plots de soudures sont élaborés à partir de palladium et d'argent (ESL 9635BT). Le recuit s'effectue pour tous ces éléments à 850 °C pendant une heure.

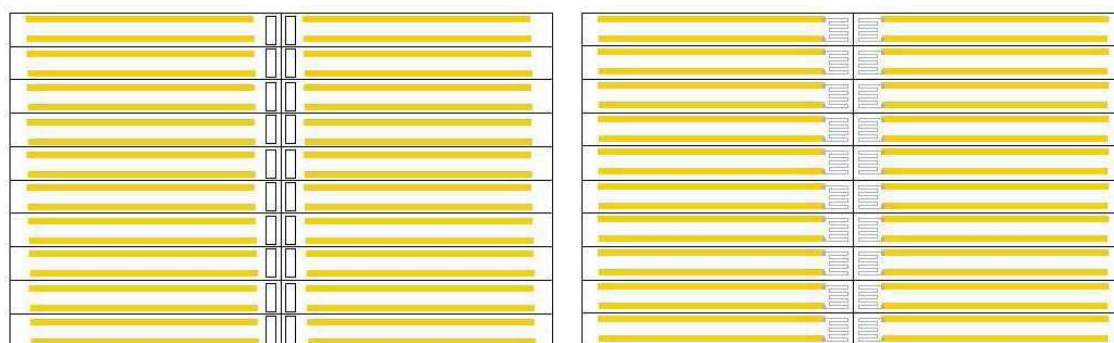


Figure II - 5: Dépôt des connectiques sur la face contenant l'élément sensible.

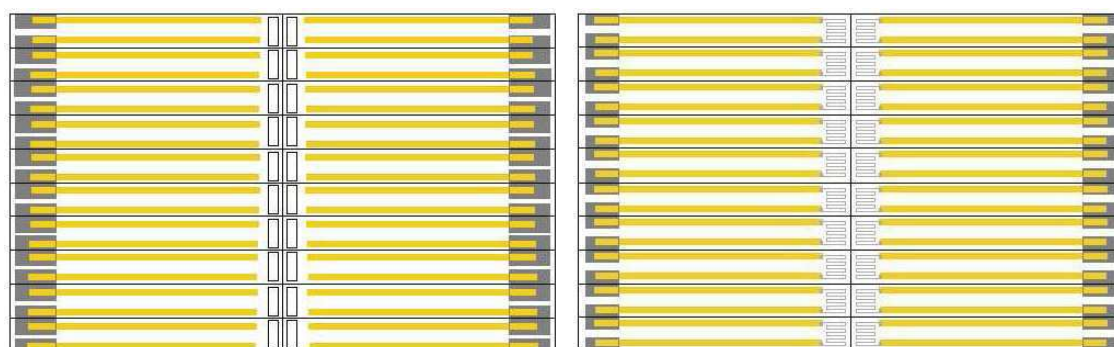


Figure II - 6: Dépôt des plots de soudures sur la face chauffage.

II.1.1.4 Les électrodes

Les électrodes font partie des éléments essentiels de notre capteur. Les performances du capteur dépendent entièrement des matériaux d'électrodes choisis. Nous avons opté d'un point de vue pratique pour leur élaboration à partir de pâtes métalliques commercialisées par la société ESL pour assurer une bonne reproductibilité, une dispersion homogène et une application facile.

Cependant, les encres commerciales contiennent toujours des additifs (fondants) qui peuvent, même en petite quantité, influencer d'une façon significative la réponse du capteur. Pour cela une analyse par Spectrométrie d'émission ICP a été effectuée pour les deux encres que nous avons utilisées à savoir l'or (ESL 8880-H) et le platine (ESL 5545). Les résultats sont récapitulés dans tableau II -1.

Tableau II - 1: Ingrédients métallique de l'encre Pt (ESL 5545) et Au (ESL 8880-H).

	Pt (ESL 5545)	Au (ESL 8880-H)
Al [ppm]	2214	58
As [ppm]	interféré	3
Ba [ppm]	31	2
Bi [ppm]	9440	16
Ca [ppm]	1696	202
Cd [ppm]	4	3184
Co [ppm]	29	1
Cr [ppm]	9	2
Cu [ppm]	0,2	2043
Fe [ppm]	1448	26
La [ppm]	0,5	0,1
Mn [ppm]	14	1,3
Ni [ppm]	8	1,5
Pb [ppm]	26074	8
Sb [ppm]	55	0,4
Se [ppm]	34	5
Ti [ppm]	32	2
Zn [ppm]	9993	34

L'encre de platine présente des concentrations significatives en aluminium (2214 ppm), bismuth (9440 ppm), calcium (1696 ppm), fer (1148 ppm), zinc (9993 ppm) et surtout en plomb (2,6 %). En comparaison l'encre d'or présente moins d'additifs; les principaux sont: le cadmium (3184 ppm) et le cuivre (2043 ppm).

Les électrodes sont déposées par sérigraphie sur l'électrolyte YSZ, selon le besoin des différents designs. Le design le plus fréquemment utilisé consiste en deux électrodes et est montré ci-dessous (Figure II - 7). Leur recuit est effectué à 850°C pendant une heure après une étape de séchage de 20 minutes dans une étuve.

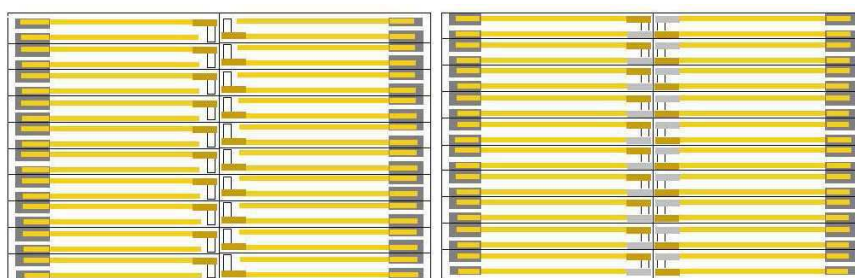


Figure II - 7: Dépôt des électrodes en or, puis en platine.

II.1.1.5 Diélectriques

Dans une étape finale, sur chacune des faces, un film diélectrique (encre à base de verre, d'alumine et de silice) a été sérigraphié (Figure II - 8). Ce film a pour fonction, d'un part de protéger mécaniquement et électriquement les différents éléments sur lesquels il a été déposé; d'autre part il sert à isoler la résistance de platine de l'atmosphère gazeuse, car le platine nu pourrait modifier localement la composition par réaction avec les gaz. Le recuit du film diélectrique a lieu à 850 °C pendant une heure.

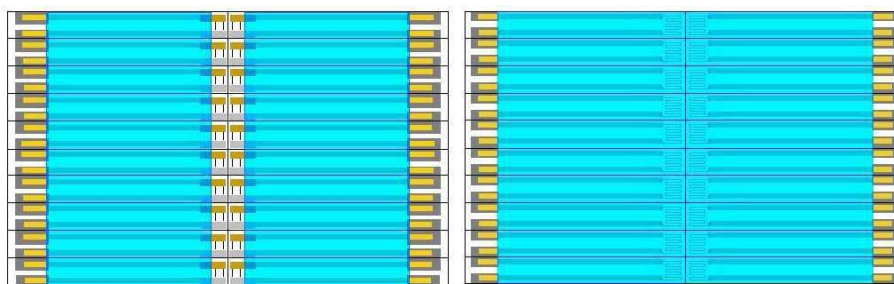


Figure II - 8: Dépôt des diélectriques.

II.1.1.6 Couche protectrice

Afin de protéger l'élément sensible et les électrodes contre la contamination et la détérioration par des composants dans l'échappement (suies pouvant court-circuiter les électrodes, projections d'eau, d'huile...) il est nécessaire de mettre en place une couche protectrice sur ces éléments. Pour cela une couche à base d'alumine d'une épaisseur de 20-40 μm est sérigraphiée sur la partie sensible du capteur.

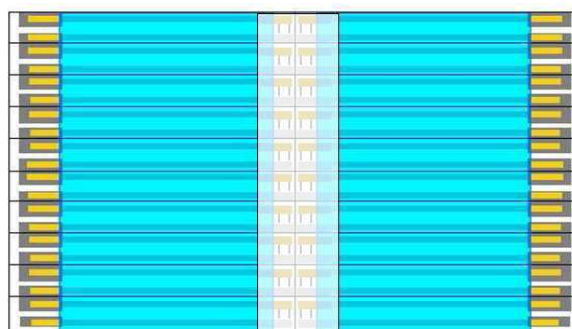


Figure II - 9: Dépôt d'une couche protectrice à base d'alumine sur les électrodes.

Le dépôt de la couche alumine est réalisé en deux fois afin d'assurer une couche assez épaisse résistante aux conditions extrêmes d'un échappement automobile. Entre chaque dépôt le capteur est séché dans une étuve pendant 15 minutes. Le recuit est effectué à 850 °C pendant 1 heure.

Nous verrons dans un des chapitres suivants (chapitre IV) que la composition de cette couche pourrait être changée selon le besoin. La mise en forme de l'encre sera alors décrite plus précisément.

II.1.2 Mise en forme des électrodes par pulvérisation cathodique

Comme susmentionné, les encres de sérigraphie contiennent des additifs pour permettre un meilleur accrochage des couches. Si ceux-ci peuvent ne pas être gênants, voire même favorables pour l'application (robustesse des couches), il n'en va pas de même pour l'étude de la

compréhension des mécanismes. Il est dans ce cas nécessaire de travailler avec des métaux purs (Au et Pt) pour les électrodes, afin de s'assurer que les réponses des capteurs ne soient pas liées aux additifs présents dans les couches.

Pour cela, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique, une technique qui permet de déposer des couches fines très pures. Cette technique est basée sur création d'une « vapeur métallique » par l'application d'une polarisation négative d'une cible en présence d'un gaz inerte, l'argon (Figure II - 11). On obtient alors une décharge du plasma. Sous l'influence du champ électrique les ions argon positivement chargés sont attirés par la cible négativement polarisée et causent des collisions qui conduisent à l'expulsion des particules métalliques. Ces dernières traversent sous forme de vapeur la chambre de pulvérisation et se déposent sur le substrat.

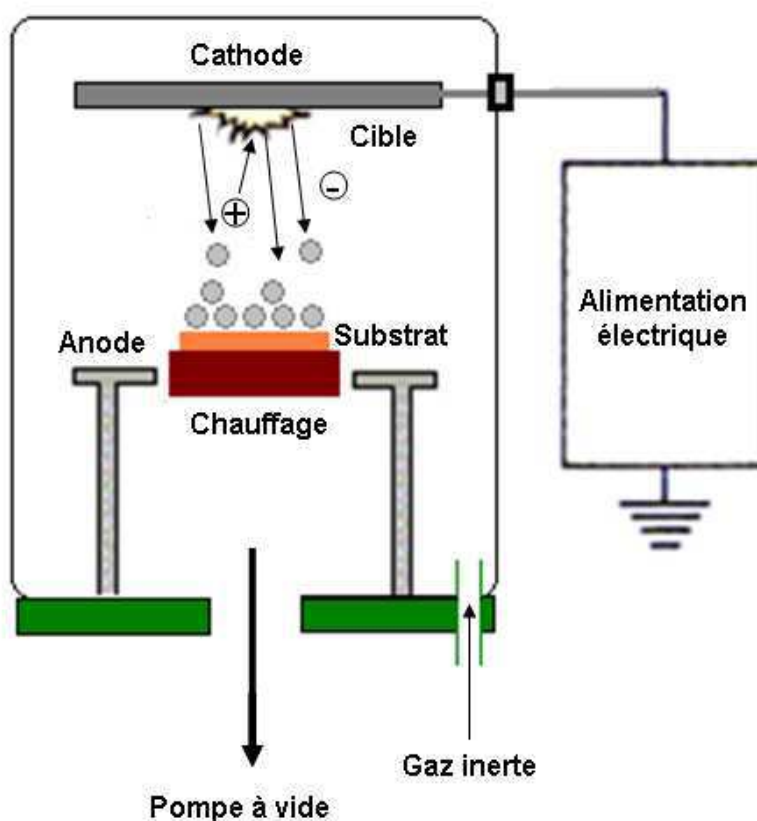


Figure II - 10: Principe de la pulvérisation cathodique.

Pour notre étude, un appareil de pulvérisation cathodique de la société Balzers (MED 010) a été utilisé. Les dépôts à partir de cibles en or ou en platine (99.99 %, Johnson Matthey) ont été réalisés sous un plasma d'argon à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Des couches de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été déposées.

II.1.3 Banc de test « capteur » sous gaz synthétique (EMSE)

Afin de tester nos capteurs vis-à-vis des principaux gaz présents dans l'échappement automobile, un banc de génération de mélanges synthétiques a été développé. Ce banc automatisé permet de mesurer les réponses de quatre capteurs simultanément.

Le banc de test que nous employons pour étudier nos capteurs de gaz est présenté dans la figure ci-après (Figure II - 11). Les gaz sont contrôlés par des débitmètres-régulateurs massiques et arrivent d'abord dans une chambre de mélange avant d'être envoyés vers deux cellules qui contiennent chacune deux capteurs.

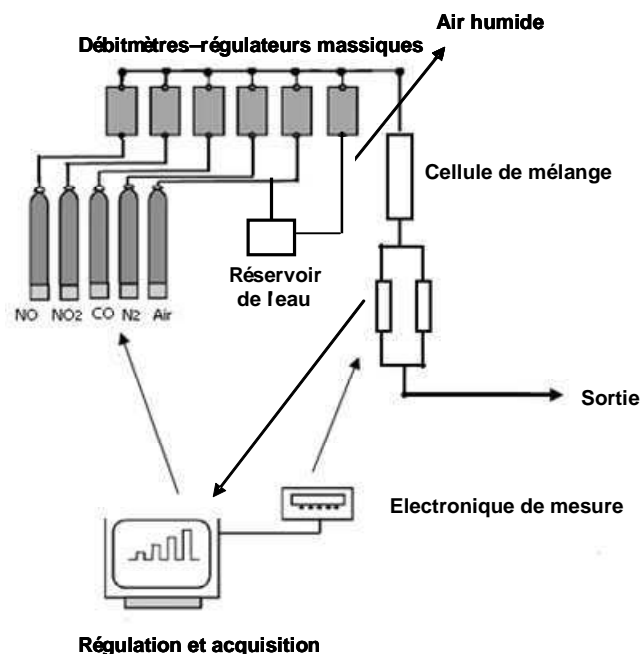


Figure II - 11: Le banc de test à l'EMSE.

En général, les capteurs sont testés sous un mélange de gaz contenant 12 % d'oxygène et 2 % de vapeur d'eau (complément azote) dans une gamme de température entre 350 °C et 550°C. Le débit total est fixé à 60 l/h, correspondant à 30 l/h par cellule. Au cours de cette thèse une large gamme de gaz polluant a été testée, à savoir CO, NO, NO₂, H₂, NH₃, méthane, butane, propane et propène. La concentration de gaz polluant varie entre 10 et 600 ppm.

II.1.3.1 Electronique de mesure

Le montage électronique le plus répandu pour ce genre de mesure est le montage à 3 électrodes dit « potentiostat ». Ce montage consiste à maintenir un potentiel constant entre une électrode dite « de travail » et une électrode haute impédance dite « de référence » en injectant un courant entre une électrode dite « auxiliaire » et l'électrode de travail :

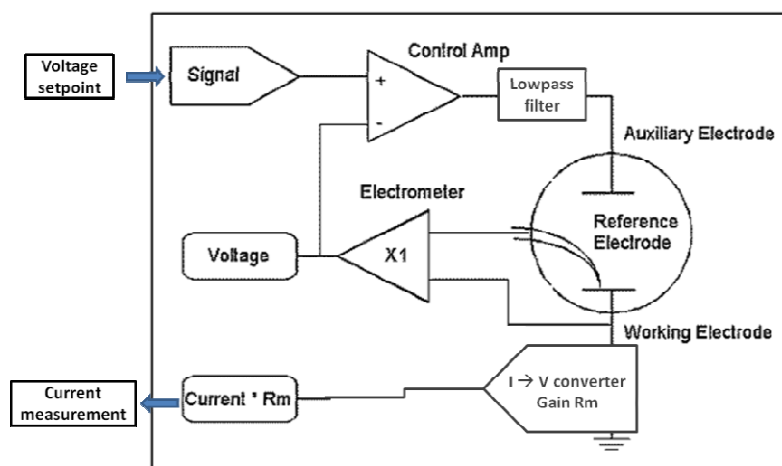


Figure II - 12 : Montage potentiostat « tension », d'après [1], [2], [3].

Un autre montage, très proche consiste à injecter un courant (dit par la suite « de polarisation ») entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail et de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Toutes les mesures de ce travail ont été faites à l'aide de ce mode dit « polarisation ». Dans ce dispositif, il est en outre possible de choisir de travailler avec deux ou trois électrodes. En mode deux électrodes, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire dans le schéma sont court-circuitées. Si aucun courant n'est imposé, nous travaillons en circuit ouvert. Dans le cas classique (capteur : Pt/YSZ/Au) la réponse mesurée est égale la différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'électrode d'or :

$$\Delta V = V_{Pt} - V_{Au} \quad (\text{E.II.1})$$

V_{Pt} : Potentiel de l'électrode Pt

V_{Au} : Potentiel de l'électrode Au

L'ensemble du banc de test est géré par un logiciel sous Labview qui effectue aussi la régulation de température des capteurs.

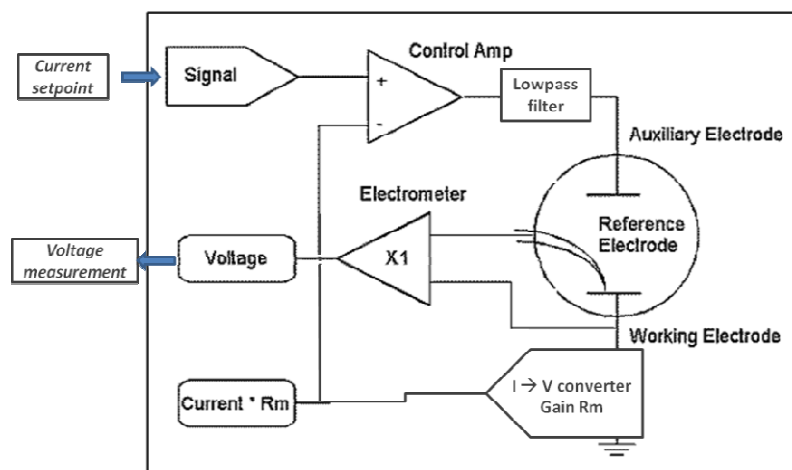


Figure II - 13 : Montage potentiostat « courant ».

II.1.4 Stabilité et incertitude de mesure

Il est souvent reporté dans la littérature qu'un « vieillissement » ou « maturation » du capteur jusqu'à trois à quatre semaines est nécessaire pour atteindre une stabilité de réponses. Un exemple est donné par Dutta et al. qui ont testé un capteur YSZ avec trois électrodes en platine à 500 °C pendant 30 jours en présence de 3 % de O₂ et 110 ppm de NO_x (Figure II - 14).

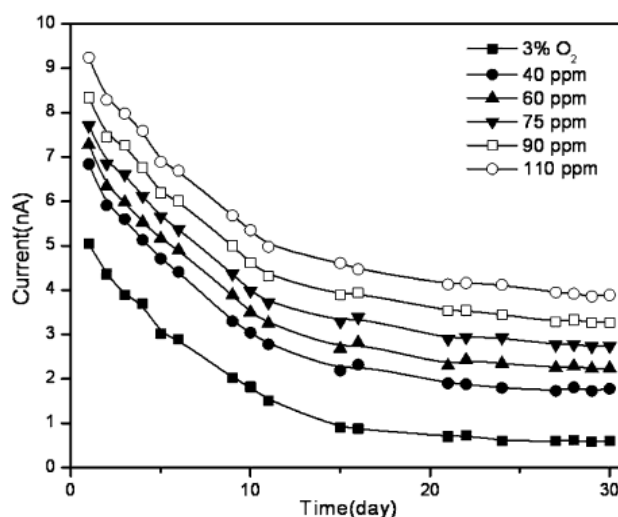


Figure II - 14: Variations de la réponse du capteur en fonction du temps en présence de 3 % de O₂ et 110 ppm de NO_x [4].

Cependant, dans le cadre de cette thèse, il n'était pas possible de stabiliser les capteurs plusieurs semaines sous une atmosphère contrôlée à une certaine température par manque de temps et de disponibilité. Nous avons ainsi décidé de faire un compromis en effectuant

systématiquement une première stabilisation de 6 heures sous gaz de base (12 % O₂, 2 % H₂O et complément N₂) à 450 °C. Un exemple est montré pour quatre capteurs dans la figure II – 15.

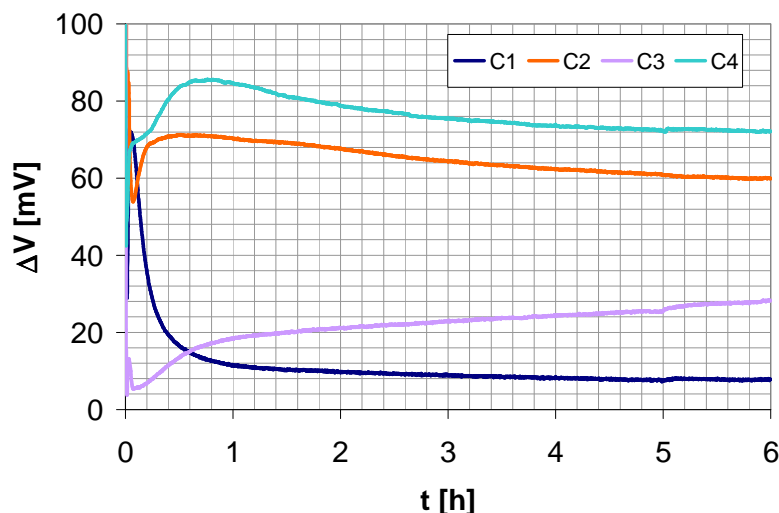


Figure II - 15: Stabilisation de quatre capteurs pendant 6 heures sous gaz de base (12 % de O₂, 2 % de H₂O et complément N₂) à 450 °C.

Nous observons que pour les quatre capteurs, la réponse varie fortement dans la première heure d'exposition aux gaz. Après six heures de stabilisation la valeur de la réponse a tendance à se stabiliser à une certaine valeur. Notons, cependant, que cette valeur, dénommée par la suite ligne de base, n'est pas identique pour tous les capteurs et varie de +8 mV à +72 mV. Cette différence est probablement liée à un manque d'isolement électrique du capteur contre son environnement et au manque de reproductibilité dans la procédure de fabrication du capteur, car dans les conditions laboratoire, une grande partie des travaux d'élaboration du capteur monochambre est faite « à la main » et n'est pas automatisée. Par exemple, les capteurs de gaz sont très sensibles à de petites variations de distance entre les électrodes, au positionnement exacte sur l'électrolyte, à la porosité et à l'épaisseur des éléments sensibles, etc... Tout changement conduit à une réponse différente du capteur. En plus, il est à noter que l'encre utilisée pour fabriquer les électrodes provient de la société ESL ; ainsi chaque modification, même minuscule, dans leur formulation représente également une source de non reproductibilité non négligeable.

Afin de pouvoir toute de même comparer la réponse de différents capteurs à un gaz cible, notamment CO, NO et NO₂, il est préférable d'éliminer l'influence venant de la ligne de base. Pour atteindre ce but, nous calculons une réponse relative (ΔV_{rel}) qui est définie comme suivante :

$$\Delta V_{rel} = \Delta V \text{ (sous gaz réactif)} - \Delta V \text{ (sous gaz de base)} \quad (\text{E.II.2})$$

La figure II - 16 illustre ΔV et ΔV_{rel} de trois capteurs à 300 ppm de CO en présence de 12 % de O_2 , 2 % de H_2O à 450 °C.

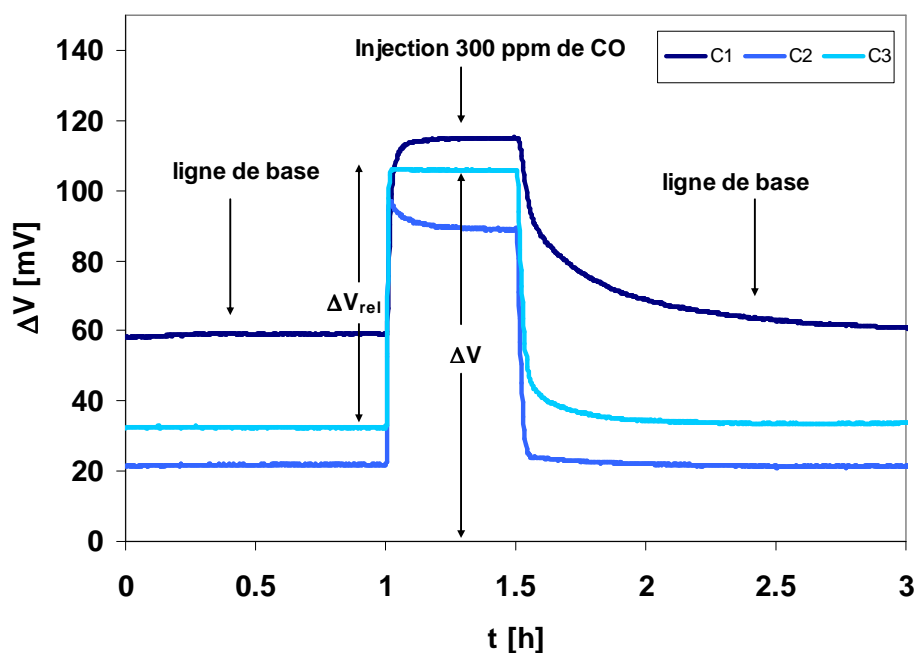


Figure II - 16: Réponse de trois capteurs à 300 ppm de CO en présence de 12 % de O_2 , 2 % de H_2O et complément N_2 à 450 °C.

Malheureusement, comme nous pouvons l'observer, la réponse relative est également soumise à une variation importante dépendant du capteur, sans doute pour le même problème de reproductibilité dans la fabrication qui est mentionné auparavant. Afin de pouvoir estimer l'incertitude liée à ces facteurs mentionnés, nous avons évalué la réponse relative de différents capteurs (huit pour chaque gaz) à 100 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO_2 à 450 °C en présence de 12 % d'oxygène dans l'azote (Tableau II- 2).

Tableau II- 2: Calcul d'incertitude de mesure.

ΔV_{rel} [mV]	100 ppm CO	100ppm NO	100 ppm NO_2
V1	44	35	-34
V2	42	41	-43
V3	41	41	-44
V4	54	44	-36
V5	35	30	-55
V6	48	51	-49
V7	47	55	-53
V8	52	29	-58
Moyenne [mV]	45	41	-47
Ecart-type [mV]	6	9	8
Incertainitude [%]	26	43	35

Il est à noter que les tests sous CO, NO et NO₂ sont faits indépendamment et ne correspondent pas au même capteur. Nous avons calculé par la suite la moyenne et l'écart-type des réponses obtenues. L'incertitude de mesure est estimée, en supposant une distribution normale, à deux fois l'écart-type (intervalle de confiance ~95 %).

Pour les raisons pratiques de temps, il était impossible de répéter chaque test présenté dans ce manuscrit pour pouvoir calculer à chaque fois une incertitude. Si elle n'est pas précisée ultérieurement, il faut considérer que l'incertitude de mesure liée à la réponse des capteurs dans tous nos travaux est d'environ 43% de la valeur moyenne (=incertitude maximale observée). Cette incertitude étant très élevée d'un capteur à un autre, les comparaisons entre différentes configurations de capteurs ne seront discutées qu'en termes de tendance générale.

II.2 Banc de test « réacteur à deux atmosphères » (IRCELYON)

Afin d'étudier les phénomènes se produisant sur chacune des électrodes, nous avons conçu un dispositif expérimental appelé « réacteur à deux atmosphères ». Dans ce système, qui contient généralement deux électrodes, l'électrode à étudier est exposée au gaz polluant tandis que l'autre électrode est maintenue sous air (comme pour des capteurs potentiométriques conventionnels).

II.2.1 Préparation du réacteur

Les réacteurs tubulaires qui constituent « un capteur à deux atmosphères », sont composés d'un tube en YSZ (8 mol% d'oxyde d'yttrium) de diamètre extérieur entre 12,7 et 16 mm, d'épaisseur 2,7 mm et de longueur entre 42 et 60 mm selon les réacteurs. L'électrode de référence consiste en un film poreux de platine qui est déposé à l'intérieur du tube à l'aide d'un pinceau et calciné à 850 °C pendant 2 heures. Cette électrode fait aussi office d'électrode auxiliaire. Symétriquement une électrode de travail, qui peut être soit du platine, soit de l'or, est appliquée à l'extérieur du tube. Le traitement thermique de cette électrode est effectué à 850 °C

pendant deux heures. Le dépôt de plusieurs couches est nécessaire pour assurer une bonne conductivité électrique. Des pistes en or sont placées pour établir les connections. L'ensemble du réacteur est schématisé sur la figure II – 17.

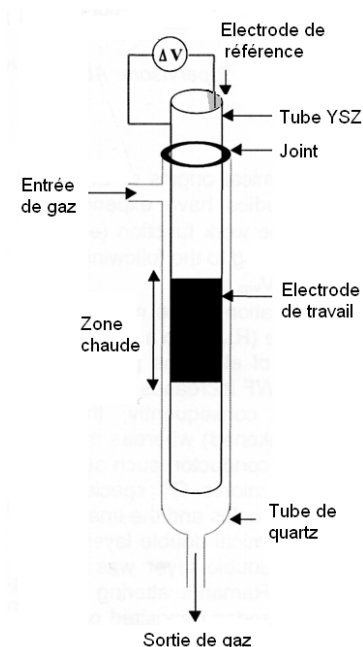


Figure II - 17: Schéma du réacteur à deux atmosphères.

Afin de créer deux atmosphères, le tube en YSZ est inséré dans un tube de quartz muni d'une entrée et d'une sortie de gaz ce qui permet de réaliser une atmosphère contrôlée autour de l'électrode du travail, l'étanchéité étant assurée par un joint céramique (Torr-Seal, Varian Vacuum Products). L'électrode de référence qui est située à l'intérieur du tube d'YSZ est donc toujours exposée à l'air.

II.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental complet est montré dans la figure II - 18. Il est constitué de débitmètres-régulateurs massiques qui contrôlent le débit des gaz à analyser, d'un four tubulaire dans lequel un capteur est placé. Des analyseurs, soit un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ GC VARIAN CP2003) et un spectromètre proche infrarouge (NIRS, NGA MLT Emerson), sont placés en sortie des réacteurs afin de mesurer la concentration des gaz dans le système et ainsi de mesurer le taux de conversion du gaz étudié après passage sur l'électrode.

En général, le gaz réactif est dilué soit avec de l'hélium soit avec de l'oxygène (ou les deux ensemble) à une concentration comprise entre 50 et 300 ppm. Ce mélange est envoyé, via des tubes en acier inoxydables, dans le réacteur décrit auparavant, qui est chauffé par le four tubulaire. Pour contrôler la température du four, un thermocouple est mis en place entre le four et le réacteur.

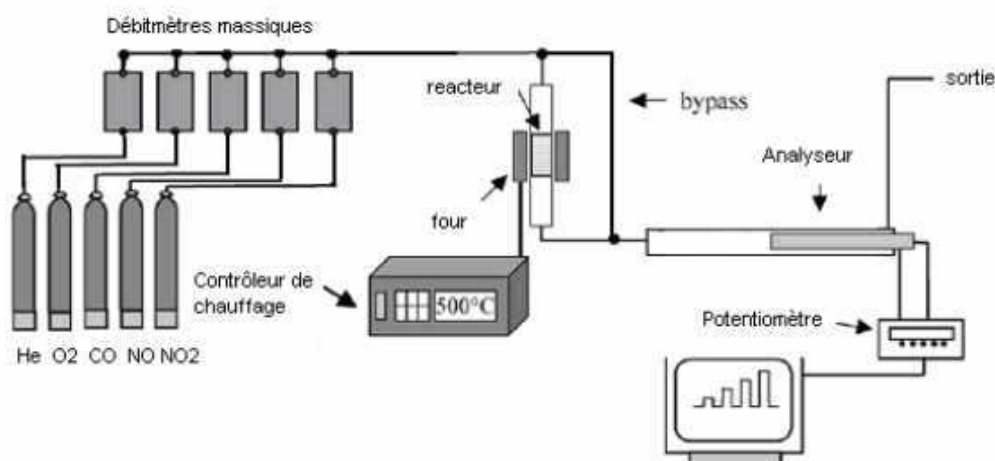


Figure II - 18 Schéma du montage expérimental avec un réacteur à 2 compartiments.

Le réacteur tubulaire est chauffé au niveau des électrodes avec un four tubulaire entre 300 °C et 550 °C. Il est nécessaire de bien maîtriser la vitesse de montée de la température, car une croissance de température trop rapide risque d'entraîner une casse du tube en quartz à cause de la dilatation thermique du tube en YSZ. La distance entre le tube de quartz et le tube en YSZ est de l'ordre du millimètre afin d'assurer un bon contact entre le flux de gaz et l'électrode. Finalement, la différence de potentiel entre les électrodes ($\Delta V = V_{\text{travail}} - V_{\text{ref}}$) peut être mesurée à l'aide d'un potentiostat (VOLTALAB 80)

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 La diffraction de rayons X (DRX)

Pour contrôler les phases cristallines présentes dans nos couches et nos poudres de départ, des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées. Le diffractomètre utilisé

provient de la société Siemens (D5000) et est équipé avec une source de radiation Cu $K\alpha_1 + \alpha_2$ et un détecteur à scintillations. Cette méthode permet d'observer l'existence de contaminations majeures ($> 1 \%$).

II.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de réaliser des images de haute résolution sur la surface des échantillons. Elle est basée sur le principe des interactions entre des électrons et la matière, notamment des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, électrons Auger et des rayons X. Cette technique nous a permis d'observer la morphologie de la surface des couches déposées. Le microscope électronique utilisé est un Hitachi S-800.

II.3.3 Désorption programmée en température

La Désorption programmée en température (TPD) est une technique très performante notamment pour la caractérisation des catalyseurs. Elle permet d'analyser la désorption d'espèces gazeuses sur une surface solide en augmentant la température et ainsi de donner accès aux informations liées à la nature des espèces adsorbées et aux conditions d'adsorption. De même, elle permet d'obtenir des indications sur les taux de recouvrement des espèces adsorbées.

L'appareillage de TPD qui a été utilisé au cours de cette thèse se compose d'un réacteur en quartz à lit fixe dont la température est contrôlée par un four vertical (Figure II - 19). Un système de prétraitement permet d'exposer l'échantillon avant la réalisation de la désorption à une atmosphère gazeuse bien contrôlée et à une température choisie. La désorption peut être effectuée sous hélium ou en présence d'oxygène. Généralement, un débit de 3 l/h est appliqué. Les espèces désorbées sont analysées par un spectromètre de masse quadripôle.

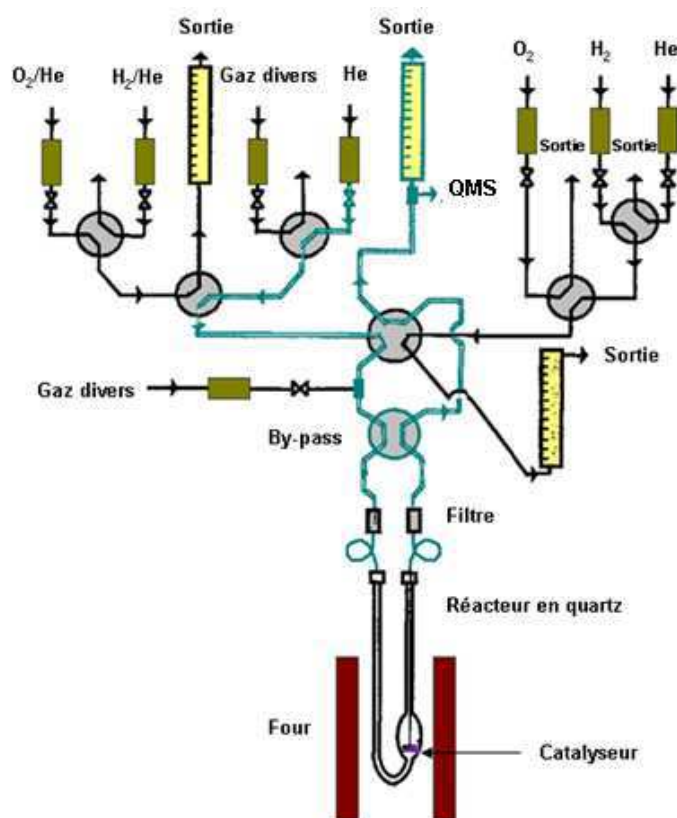


Figure II - 19: Dispositif de l'appareillage de TPD utilisé à l'IRCELYON.

References

[1] Potentiostat primer by Gamry:

http://www.gamry.com/App_Notes/Potentiostat_Primer.htm

[2] Custom Sensors solutions Inc.: <http://www.customsensorsolutions.com/ap-pstat.html>

[3] Technical note 200, Prodigital: <http://www.prodigital.com.au/119.html>

[4] J. C. Yang et P. K. Dutta, Sensors and Actuators B 123, 2 (2007) p. 929

Chapitre III

ETUDE DES MECANISMES DE DETECTION PAR POTENTIOMETRIE

Afin d'évaluer les performances de notre capteur planaire nous allons étudier dans ce chapitre la réponse du capteur aux différents gaz polluants qui existent dans l'échappement automobile, notamment CO, NO, NO₂. Nous allons également explorer l'influence de température, de la concentration et du taux d'oxygène sur le comportement de la détection.

Le deuxième but dans ce contexte est l'amélioration de la compréhension de la sensibilité du capteur aux différents polluants. Dans cet optique, la réponse d'un capteur monochambre a été comparée avec celle d'un capteur à deux atmosphères dans lequel une seule électrode est exposée aux gaz polluants.

CHAPITRE III ETUDE DES MECANISMES DE DETECTION PAR POTENTIOMETRIE

Chapitre III	54
III.1 Evaluation de la performance d'un capteur potentiometrique à base de YSZ	56
III.2 Variation de la réponse du capteur avec la pression partielle d'oxygène	58
III.2.1 Sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre	58
III.2.2 Sensibilité à l'oxygène du capteur à deux atmosphères	60
III.2.3 Comparaison de la sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères	62
III.3 Sensibilité du capteur au monoxyde de carbone	64
III.3.1 Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre	67
III.3.2 Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur en deux atmosphères	69
III.3.2.1 Dépendance de la température	70
III.3.2.2 Dépendance de la concentration	73
III.3.3 Comparaison de la sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères en présence d'oxygène	75
III.4 Performances électriques à l'action de monoxyde et dioxyde d'azote	77
III.4.1 Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO ₂) du capteur monochambre	80
III.4.1.1 Dépendance de la température	80
III.4.1.2 Dépendance de la concentration	82
III.4.2 Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO ₂) des capteurs à deux atmosphères	83
III.4.2.1 Dépendance de la température	83
III.4.2.2 Dépendance de la concentration	87
III.4.3 Comparaison de la sensibilité aux oxydes d'azote du capteur monochambre et du capteur deux atmosphères en présence d'oxygène	89
Récapitulatif et conclusions	93
Références	96

III.1 Evaluation de la performance d'un capteur potentiometrique à base de YSZ

La performance d'un capteur électrochimique est fortement liée à son design. Dans le cas du capteur constitué par un électrolyte solide en zircone yttrée (YSZ), deux types de design peuvent être différenciés, à savoir planaire et tubulaire. Généralement, dans la configuration planaire, qui est également connue sous le nom de capteur monochambre, toutes les électrodes sont exposées à la même atmosphère gazeuse, alors que la configuration tubulaire exige une atmosphère supplémentaire dont la composition est contrôlée et dans laquelle est placée une électrode de référence. Les avantages et les désavantages des deux concepts sont évidents. La tendance cependant va aujourd'hui plutôt vers les capteurs « monochambre » [1], [2].

Néanmoins, pour la compréhension des phénomènes, les systèmes tubulaires à deux atmosphères se montrent très bénéfiques car ils nous permettent d'étudier isolément les caractéristiques catalytiques et électriques d'une électrode sensible.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser exclusivement à un système à base de YSZ pour l'électrolyte solide et le platine et l'or pour les 2 électrodes sensibles. Ce système est soit réalisé en capteur monochambre du type Pt (gaz à mesurer)/YSZ/Au (gaz à mesurer), soit en capteur tubulaire du type Pt (gaz à mesurer)/YSZ/Ref (air) ou du type Au (gaz à mesurer)/YSZ/Ref (air).

La qualité des performances d'un capteur dépend naturellement de plusieurs facteurs, notamment l'amplitude de la réponse du capteur face à un stimulus (c'est-à-dire la sensibilité), la sélectivité, le temps de réponse, la limite de la détection, etc. Dans un premier temps, nous allons fixer notre attention sur la sensibilité du capteur, et plus particulièrement sur la dépendance de la sensibilité à la température. Afin de pouvoir le faire, il est ainsi nécessaire de définir la terminologie utilisée dans ce manuscrit. Le premier paramètre utilisé est la réponse du capteur. Elle est définie, pour le capteur monochambre comme suit :

$$\Delta V = V_{Pt} - V_{Au} \quad (\text{E.III.1})$$

V_{Pt} : Potentiel de l'électrode Pt

V_{Au} : Potentiel de l'électrode Au

Ce paramètre correspond à la force électromotrice (notée fem) générée entre les 2 électrodes sensibles. Pour le capteur à deux atmosphères elle est définie selon la relation suivante :

$$\Delta V_{bi} = V_{Travail} - V_{Référence} \quad (E.III.2)$$

$V_{Travail}$: Potentiel de l'électrode du travail qui est soumis à la composition de gaz à mesurer

$V_{Référence}$: Potentiel de l'électrode de référence qui est soumis à l'air

Avec dans le cas du capteur à 2 atmosphères : Pt/YSZ/Ref $\rightarrow \Delta V_{bi,Pt} = V_{Pt} - V_{ref}$
et dans le cas du capteur à 2 atmosphères Au/YSZ/Ref $\rightarrow \Delta V_{bi,Au} = V_{Au} - V_{ref}$

Nous avons également calculé la réponse globale des 2 capteurs bichambres,

$$\Delta V_{bi,g} = \Delta V_{bi,Pt} - \Delta V_{bi,Au} \quad (E.III.3)$$

Par conséquent $\Delta V_{bi,g}$ doit correspondre à la réponse du capteur monochambre ΔV .

Le second paramètre décrit la réponse relative du capteur. Celui-ci prend en compte la réponse du capteur en présence des gaz de base qui sont les gaz présents en permanence dans les pots d'échappement. Dans cette étude, la composition des gaz de base est la suivante : O_2/H_2O : 12 %/2 %. La réponse relative du capteur monochambre (ΔV_{rel}) est définie selon l'équation suivante :

$$\Delta V_{rel} = \Delta V \text{ (sous gaz réactif)} - \Delta V \text{ (sous gaz de base)} \quad (E.III. 4)$$

ΔV (sous gaz réactif) : Différence de potentiel mesuré en présence de gaz réactif (i.e. CO_2 , NO , NO_2 , etc.)

ΔV (sous gaz de base) : Différence de potentiel mesuré sous 12 % O_2 et 2 % H_2O

La réponse relative du capteur à deux atmosphères a également été calculée à titre de comparaison :

$$\Delta V_{bi,g,rel} = \Delta V_{bi,g} \text{ (sous gaz réactif)} - \Delta V_{bi,g} \text{ (sous gaz de base)} \quad (E.III. 5)$$

III.2 Variation de la réponse du capteur avec la pression partielle d'oxygène

La mesure de la concentration d'oxygène à l'aide d'un dispositif électrochimique à base de YSZ appartient aux méthodes les plus anciennes et courantes. L'oxygène diffuse sous forme ionique dans la zircone yttrée. La réaction d'électrode aux interfaces est la suivante :



Cette réaction est contrôlée par la température des électrodes et de l'électrolyte, mais aussi par la pression partielle d'oxygène en phase gaz. L'influence de ces deux facteurs sur la réponse électrique du capteur monochambre et du capteur à deux atmosphères sera discutée par la suite.

III.2.1 Sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre

Dans la figure III - 1, l'influence de la température sur la réponse du capteur monochambre de configuration Au/YSZ/Pt en fonction du temps est présentée. Ce test a été réalisé en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O dilués dans l'azote avec un débit de 30 l/h dans la cellule de détection. La gamme de température a été choisie entre 300 °C et 550 °C. La montée de température effectuée est presque spontanée (quelques secondes). Lorsque la température atteint un plateau, la réponse du capteur se stabilise rapidement. La durée de stabilisation est de l'ordre de quelques minutes. Nous observons que l'amplitude de la réponse du capteur diminue en augmentant la température. La réponse du capteur à 300 °C est de +54 mV. Elle diminue à +15 mV à 550 °C.

L'influence du taux d'oxygène dans l'atmosphère de mesure sur la réponse du capteur a été également étudiée (Figure III - 2). A basse concentration d'oxygène, une dépendance perceptible de la réponse avec le taux d'oxygène est observée. Quand le taux d'oxygène excède 3% la valeur de réponse reste stable à environ + 25 mV. Si le capteur suit la loi de Nernst (voir équation E.I.3 dans le chapitre I), la valeur théorique de la réponse pour l'oxygène doit être proche de zéro et indépendante de la concentration en oxygène. . En supposant que la réponse du capteur à une concentration supérieure à 3 % de +25 mV est liée à la fluctuation de la ligne

de base (voir chapitre II, section II.1.4) ce comportement indique que les réactions sur les électrodes ne sont à l'équilibre qu'à forte pression partielle d'oxygène, par conséquent, le capteur monochambre ne suit pas la loi de Nernst à basse concentration d'oxygène.

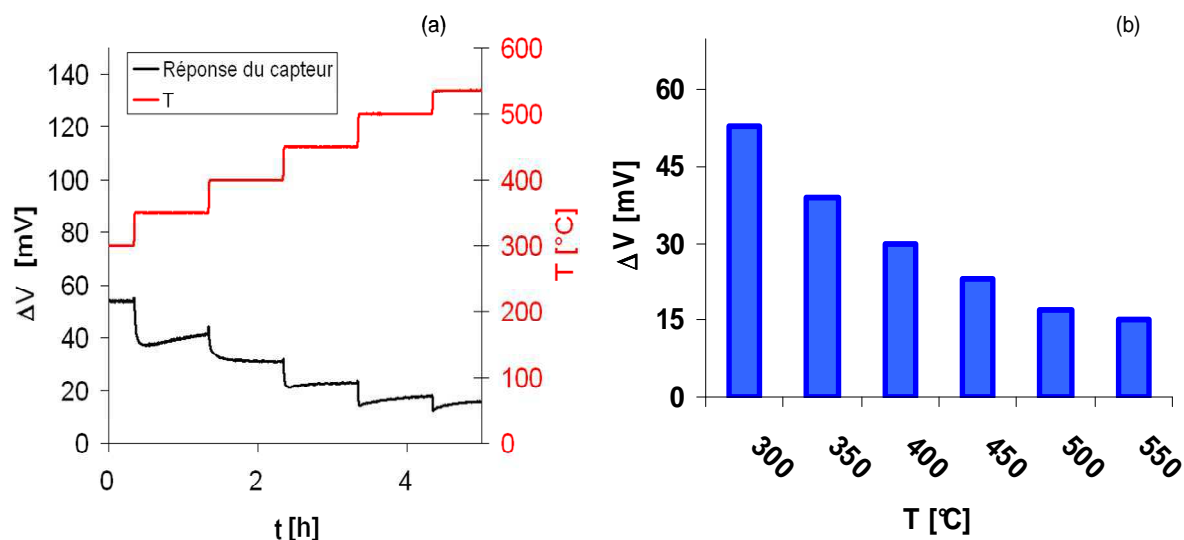


Figure III - 1: Variation de la réponse du capteur en fonction de la température. (Configuration du capteur : monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure : 12 % de O_2 , 2 % de H_2O dans N_2 ; Débit: 30 l/h).

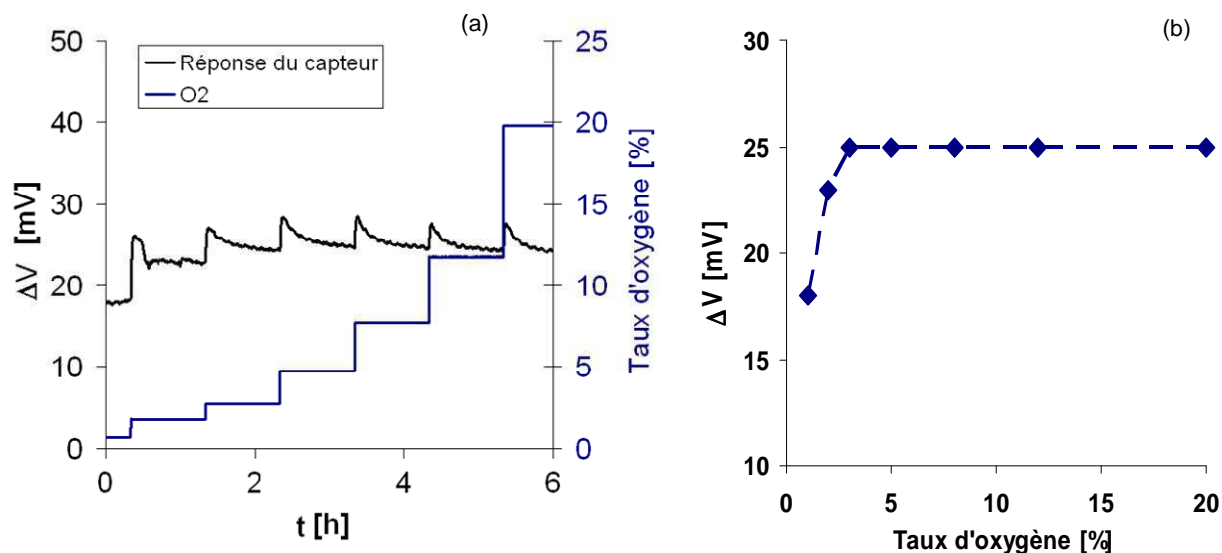


Figure III - 2: Variation de ΔV en fonction du taux d'oxygène. (Configuration du capteur : monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure : 2 % de H_2O dans N_2 ; Débit: 30 l/h ; T : 450 °C).

III.2.2 Sensibilité à l'oxygène du capteur à deux atmosphères

Nous nous sommes également intéressés au comportement d'un système à deux atmosphères vis-à-vis de l'oxygène. Pour cette raison, nous avons testé deux capteurs bichambres dont l'électrode de référence est en platine et est exposée à de l'air ambiant. L'électrode du travail est en or pour le premier capteur et en platine pour le second (ci-dessous respectivement nommés Au/YSZ/Ref et Pt/YSZ/Ref).

La figure III - 3 présente la variation de la FEM avec la température. Ce test a été effectué pour un débit de 10 l/h en présence de 12 % d'oxygène. Par rapport à la détection d'un capteur monochambre, l'eau n'a pas été ajoutée afin de permettre une interprétation plus facile des résultats. Une montée en température allant de 300 °C jusqu'à 500 °C a été réalisée avec un palier de deux heures tous les 50 °C pour permettre à la réponse du capteur de se stabiliser. La vitesse de montée en température était de 2 °C/min.

Quand la température est supérieure à 400 °C, les valeurs expérimentales pour les deux systèmes Au/YSZ/Ref et Pt/YSZ/Ref sont relativement proches et correspondent à celles prédites par la loi de Nernst. Cette observation correspond bien aux résultats reportés dans la littérature [3], [4].

Par contre, les réponses des deux configurations à 350 °C et surtout à 300 °C sont loin de celles attendues par la loi de Nernst. Ceci s'explique par une trop faible conductivité ionique de YSZ à basse température. Ainsi l'équilibre thermodynamique ne peut pas être atteint et la réaction d'électrode à oxygène n'est pas à l'équilibre. Par contre, les réponses des deux systèmes Pt/YSZ/Ref et Au YSZ/Ref restent proches même à 300 °C et 350 °C.

En faisant varier le taux d'oxygène dans le compartiment de gaz à 450 °C (entre 1-20 %), généralement, la réponse des deux capteurs bichambres correspond bien à la loi de Nernst (Fig III.4). Cependant à haute concentration d'oxygène, les valeurs s'écartent légèrement. Il est ainsi possible de conclure que lorsque le capteur est exposé seulement à de l'oxygène, il fonctionne comme un capteur d'oxygène Nerstian. En outre, ce résultat confirme bien que l'étanchéité entre les deux compartiments est bonne.

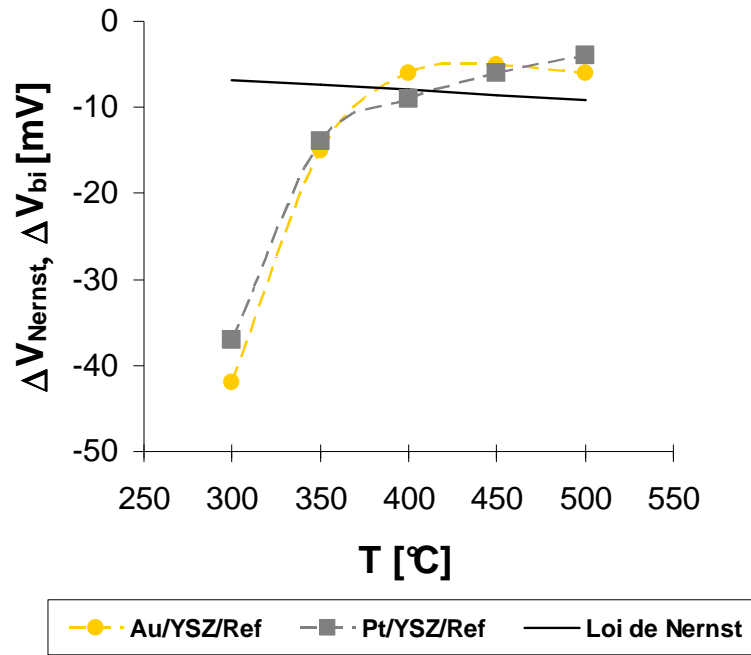


Figure III - 3: Variations de la réponse des capteurs bichambres en fonction de la température.
 (Configuration du capteur : système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure : 12 % O₂ dans He ; Débit : 10 l/h).

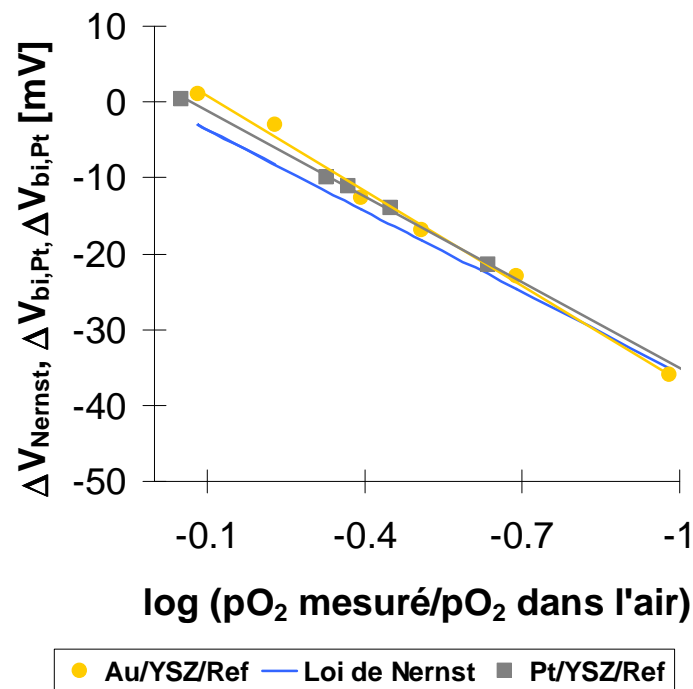


Figure III- 4 : Variation de la réponse des capteurs bichambres en fonction de logarithme du rapport entre la pression partielle d'O₂ sur l'électrode de travail et celle sur l'électrode de référence (PO_{2,référence} = 0,21 atm).
 (Configuration du capteur : système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure : 2-17 % de O₂ dans He ; Débit: 10 l/h ; T :450 °C).

III.2.3 Comparaison de la sensibilité à l'oxygène du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères

Dans cette section, les résultats du capteur monochambre sont comparés à ceux des capteurs à deux atmosphères en utilisant les calculs décrits au début de ce chapitre. Il est à noter que par rapport au capteur monochambre pour lequel 2 % de H_2O ont été introduits dans l'atmosphère de mesure, les deux capteurs à 2 atmosphères n'ont été exposés qu'à des gaz secs. Cependant, les tests effectués sur le banc de test du capteur monochambre ont montré que la présence de l'eau n'a pas un effet significatif sur la réponse du capteur.

Une différence assez significative entre les résultats du capteur monochambre et ceux des capteurs à deux atmosphères est obtenue sur toute la gamme de température étudiée (Figure III - 5). Alors que la différence de potentiel du capteur monochambre décline presque de manière logarithmique avec la température, la réponse du capteur à deux atmosphères ne varie que très peu, dans une petite gamme (± 5 mV).

En considérant la loi de Nernst, la valeur théorique de la réponse pour 12 % d'oxygène dans cette gamme de température doit être proche de zéro. Par conséquent, seule la réponse résultante des capteurs à 2 atmosphères semble suivre la loi de Nernst. Néanmoins, comme indiqué en figure III - 3, les deux capteurs à 2 atmosphères, considérés individuellement, ne respectent la loi de Nernst qu'à partir de 400 °C à cause de la faible conductivité ionique à plus faible température. Il est ainsi supposé que le capteur monochambre n'est pas à l'équilibre non plus à basse température ($T < 450$ °C). A plus haute température ($T > 450$ °C), si l'on considère un décalage de 25 mV environ lié à un décalage de la ligne de base (comme discuté auparavant), la réponse du capteur monochambre devient plus constante et tend vers les valeurs prédites par la loi de Nernst.

Quand la même comparaison est faite pour la variation de la réponse en fonction du taux d'oxygène (Figure III - 6) à 450 °C, le signal résultant des 2 capteurs à deux atmosphères (ΔV_{bi}) est proche de zéro pour tous les pressions d'oxygène, ce qui correspond donc à la loi de Nernst. Comme décrit dans la section III.1.1, la réponse du capteur monochambre est dépendante de la teneur en oxygène jusqu'à un taux de 3 %. L'équilibre n'est pas atteint pour le capteur monochambre et la réponse ne suit pas la loi de Nernst à faible pression d'oxygène. L'explication plus logique serait qu'à basse pression de O_2 , la réaction d'au moins une électrode à oxygène n'est

pas à l'équilibre thermodynamique, car la cinétique est trop lente. Les raisons pour lesquelles le même phénomène n'a pas été remarqué sur les capteurs à deux atmosphères, sont probablement liées au différent temps de contact (débit beaucoup plus important pour le capteur monochambre), à l'épaisseur de l'électrolyte et à la surface d'électrode différente (surface des capteurs bichambres plusieurs centaines de fois plus importantes) ; à la morphologie différente des électrodes à cause de technologies du dépôt différentes). Par conséquent, la limitation ne vient pas dans ce cas de la conductivité ionique de YSZ, mais elle vient de la vitesse d'adsorption de l'oxygène (qui va augmenter avec PO_2) et/ou du transfert de charge entre O et O^{2-} .

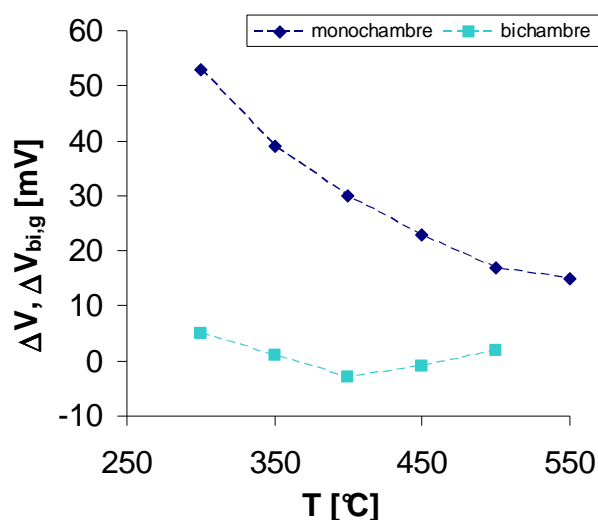


Figure III - 5: Comparaison entre ΔV et ΔV_{bi} en fonction de la température (Capteur monochambre : Pt/YSZ/Au exposé à 12 % de O_2 / 2 % de H_2O . Capteurs à deux atmosphères Au/YSZ/Ref et Pt/YSZ/Ref exposés à 12 % de O_2).

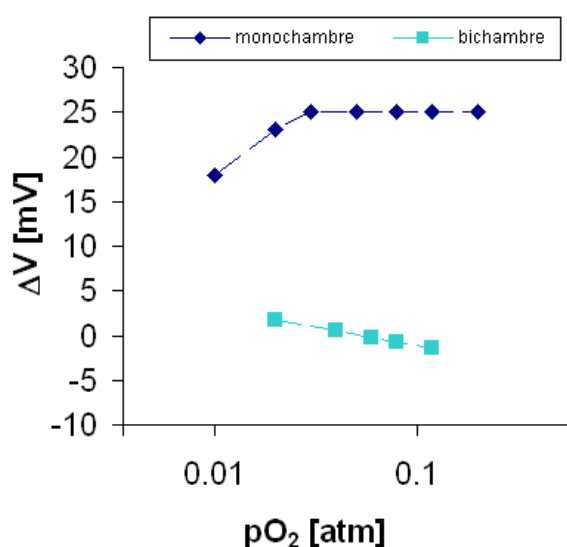


Figure III - 6: Comparaison entre ΔV et ΔV_{bi} en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène à 450 °C (Capteur monochambre : Pt/YSZ/Au exposé à 2-12 % de O_2 / 2 % de H_2O . Capteurs à deux atmosphères Au/YSZ/Ref et Pt/YSZ/Ref exposés à 1-20 % de O_2).

A plus forte pression partielle d'oxygène, les réactions sur les électrodes sont à l'équilibre et suivent par conséquent la loi de Nernst.

III.3 Sensibilité du capteur au monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un interférent majeur pour la détection de NO_x dans un échappement d'automobile. Sa concentration dans un échappement de motorisation Diesel est estimée pouvant atteindre 2000 ppm. Nous avons donc étudié la réponse des capteurs à CO. Nous avons également sélectionné ce polluant comme exemple type d'un gaz réducteur.

Comme discuté dans le premier chapitre, en présence de CO, d'oxygène et de vapeur d'eau, la FEM du capteur ne suit plus la loi de Nernst. Deux hypothèses majeures sont formulées dans la littérature [5], [6], [7]. Dans le premier cas, il est considéré que la présence de CO diminue le taux de recouvrement en oxygène à la surface des électrodes sensibles en consommant l' O_2 pour son oxydation en CO_2 [8]. Cette réaction est purement chimique:



Dans le deuxième cas, le potentiel d'électrode serait déterminé par la vitesse des réactions électrochimiques concernées. Le CO interfère directement dans le processus électrochimique décrit par la réaction (E.III.9) qui a lieu en parallèle de la réaction d'électrode à oxygène (E.III.7) aux points triples:



L'oxygène, nécessaire pour cette réaction, provient de l'électrolyte sous forme d'ions d'oxygène O^{2-} . Donc la présence de CO qui consomme des ions O^{2-} entraîne un déplacement d'équilibre. En l'absence d'autres réactions électrochimiques, tous les électrons provenant de l'oxydation électrochimique du CO (E.III.8) seront consommés par la réduction de l' O_2 en ions O^{2-} (E.III.6). Un potentiel mixte est obtenu quand la vitesse de la réaction (E.III.8) est égale à la vitesse de la réaction (E.III.6).

La valeur du potentiel mixte dépend de la nature de l'électrode, et en particulier de son comportement catalytique, et des cinétiques chimique et électrochimique. Par conséquent, le potentiel mixte de l'électrode d'or diffère de celui de l'électrode de platine et permet donc une détection en configuration monochambre. Il est également possible de calculer une valeur théorique du potentiel mixte à partir de la loi Butler-Volmer selon une approximation de Tafel [9].

$$i_{O_2} = i_{O_2}^0 \exp\{-4\alpha_1 F(E - E_{O_2}^0) / RT\} \quad (\text{E.III.9})$$

$$i_{CO} = i_{CO}^0 \exp\{2\alpha_2 F(E - E_{CO}^0) / RT\} \quad (\text{E.III.10})$$

Avec F : constante de Faraday [96 485C]

R : constante des gaz parfaits [8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹]

T : température [°K]

α : coefficient de transfert anodique (α_1) et cathodique (α_2)

E : potentiel de l'électrode [V]

E^0 : potentiel à l'équilibre thermodynamique [V]

i^0 : densité de courant d'échange [A]

En assumant que les densités de courant i_{O_2} et i_{CO} respectivement générées par les réactions E.III.7 et E.III.9 suivent ces équations, le potentiel mixte (EM) s'établit quand $i_{O_2} = i_{CO}$. En considérant les lois de puissance suivantes,

$$i_{O_2} = -B_1 C_{O_2}^m \quad (\text{E.III.11})$$

$$i_{CO} = B_2 C_{CO}^n \quad (\text{E.III.12})$$

Avec B_1 , B_2 , m , n des constantes et C_{O_2} et C_{CO} : les pressions partielles d'oxygène et de monoxyde de carbone,

$$\text{on obtient : } E_M = E_0 + mA \ln C_{O_2} - nA \ln C_{CO} \quad (\text{E.III.13})$$

$$\text{avec } E_0 = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln \frac{B_1}{B_2} + \frac{2\alpha_1 E_{O_2}^0 + \alpha_2 E_{CO}^0}{2\alpha_1 + \alpha_2} \quad (\text{E.III.14})$$

$$\text{En posant: } A = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \quad (\text{E.III. 15})$$

et dans le cas où C_{O_2} est constante, l'équation E.III.14 peut être simplifiée en:

$$E_M' = E_0' - nA \ln C_{CO} \quad (\text{E.III. 16})$$

$$(E_0' = E_0 + mA \ln C_{O_2})$$

Ainsi, quand la concentration d'oxygène est fixée, il existe une relation linéaire entre le potentiel mixte et $\ln(C_{CO})$. Cependant, cette équation n'est valide que dans le cas où la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de charge. Si la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de masse, l'équation E.III.14 se modifie en [10] :

$$E_M = E_{O_2}^0 - RT \frac{SD_{CO}C_{CO}}{2B_1\delta C_{O_2}^m} \quad (\text{E.III. 17})$$

Avec S: surface d' l'électrode [m^2], D: coefficient de diffusion du CO dans l'électrode [$m^2 \cdot s^{-1}$] et δ : épaisseur de la couche de diffusion [m]

Dans ce cas, une corrélation linéaire entre le potentiel mixte et la concentration en CO est trouvée. Ce comportement a été observé par exemple à basse concentration de CO (< 500 ppm) dans un système Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}/Au à 600 °C en présence de 1% d'oxygène [15].

Afin de vérifier l'hypothèse du potentiel mixte, il est possible de mesurer la variation du potentiel d'électrode en fonction du courant (courbes V – I) en présence d'oxygène et de CO pour un système à deux atmosphères. Le potentiel mixte d'une électrode est ainsi déterminé par l'intersection des courbes V-I, correspondant aux deux réactions électrochimiques E.III.6 et E.III.8 (Figure III - 7a).

Dans le cas où la vitesse de la réaction électrochimique d'oxydation de CO est limitée par la diffusion de CO, le courant limite peut être identique pour l'électrode d'or et l'électrode de platine comme montré sur la figure III - 7b, mais peut aussi être différent selon les

caractéristiques des électrodes. Il est en outre imaginable que la réduction électrochimique de l'oxygène soit également contrôlée par la diffusion si la pression partielle d'oxygène est suffisamment basse.

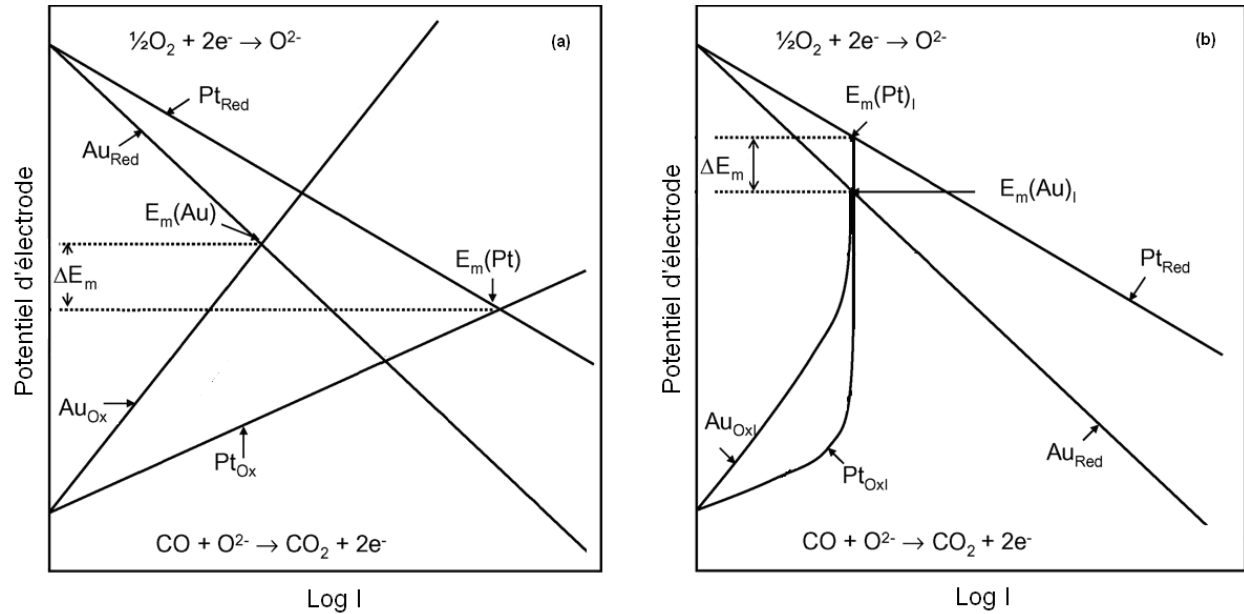


Figure III - 7: Schéma des courbes de polarisation pour établir le potentiel mixte en cas de limitation par (a) le transfert de charge (b) et la diffusion. Figure basée sur la référence [16].

Dans les conditions réelles et surtout dans la gamme de température dans laquelle nous travaillons habituellement (400-500 °C), la limitation vient souvent de ces deux barrières, soit une combinaison de la cinétique électrochimique et de la diffusion des gaz dans l'électrode.

III.3.1 Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre

Nous avons évalué l'influence de la température sur la réponse à CO du capteur monochambre dans une gamme 350-500 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O. Après un temps de stabilisation d'environ 30 minutes à chaque température une injection de 100ppm de CO a été effectuée (Figure III – 8a). Il est à noter que la température influence fortement la stabilité et le temps de réponse. A 300 °C, la réponse à l'injection de CO est extrêmement perturbée (oscillations). Ces perturbations du signal résultent probablement de la

faible conductivité ionique de l'électrolyte à 300 °C. Cette instabilité de la réponse du capteur disparaît quand la température augmente. La ligne de base (réponse du capteur sous 12 % de O₂ + 2 % de H₂O) baisse avec la température comme observé dans la section III.1.1.

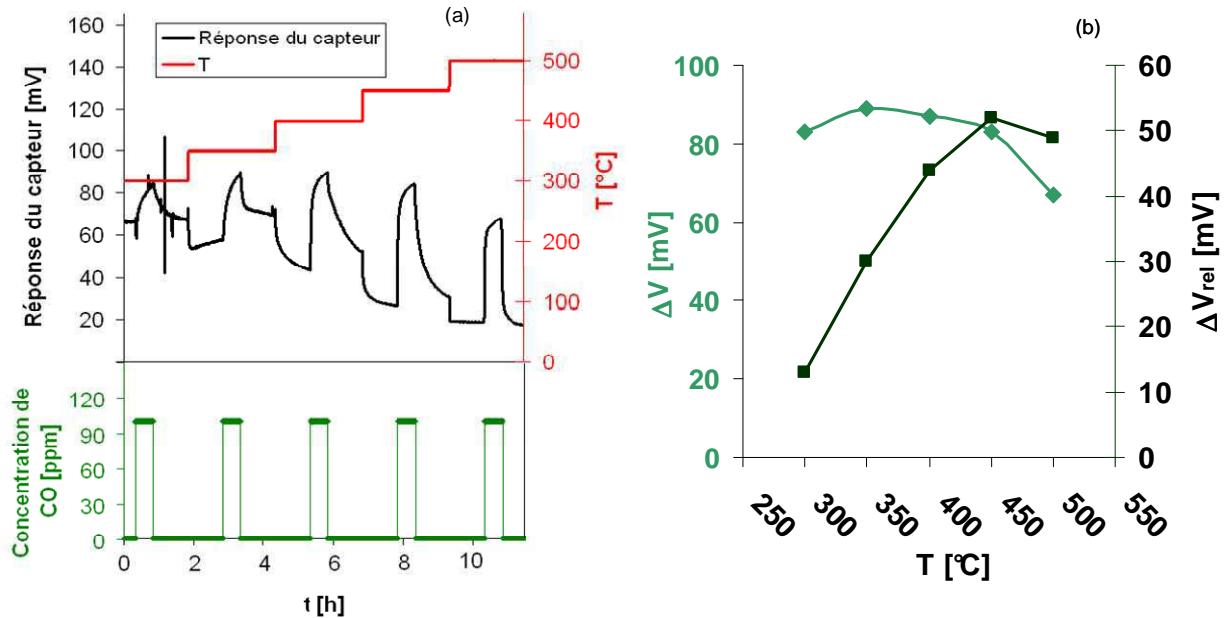


Figure III - 8: Influence de la température sur la réponse du capteur à CO (Configuration du capteur : monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 100ppm CO, 12 % de O₂, 2 % de H₂O dans N₂; Débit: 30 l/h).

Le temps de réponse sur notre banc de test (le temps pour arriver à 90 % de la réponse finale) pour 100 ppm de CO est très long à basse température (18 minutes à 350 °C). Il reste important à 500 °C avec un temps de réponse de 2-4 minutes. Pour assurer une bonne détection de CO, une haute température de fonctionnement (> 400 °C) est ainsi favorable. Cependant, il est à noter que ce temps de réponse est lié au banc de test utilisé et à la gestion électrique du signal. En effet, un temps de réponse de l'ordre de la seconde a été observé sur un banc de test chez Measurement Specialties.

Entre 300-450 °C la variation de la réponse du capteur est plutôt faible et n'excède pas 8 %, le maximum de +89 mV est atteint à 350 °C. Une chute significative de la réponse peut être observé à 500 °C jusqu'à +67 mV. Si ensuite la réponse relative est considérée (Figure III – 8b), elle monte avec la température entre 300 °C et 450 °C à laquelle le maximum de +52 mV a été observé. A une température supérieure, la réponse relative commence à redescendre. Ainsi pour la mesure de CO, la température optimale est 450 °C en raison du compromis entre temps de réponse et meilleure sensibilité relative.

La variation de la réponse en fonction de la concentration de CO a été également étudiée à 450 °C en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O. La gamme de concentration de CO testée est 1-768 ppm (Figure III - 9). Il est observé que le capteur a une forte sensibilité à CO. Pour une concentration de 1 ppm de CO, une réponse relative assez nette de 4 mV a été obtenue. Naturellement, la réponse du capteur augmente avec la concentration de CO, à titre indicatif pour 500 ppm de CO une réponse d'environ +70 mV a été observée. En plus, nous avons pu constater une relation logarithmique entre la réponse du capteur et la concentration de CO, ce qui indique l'existence d'un potentiel mixte selon l'équation E.III.16.

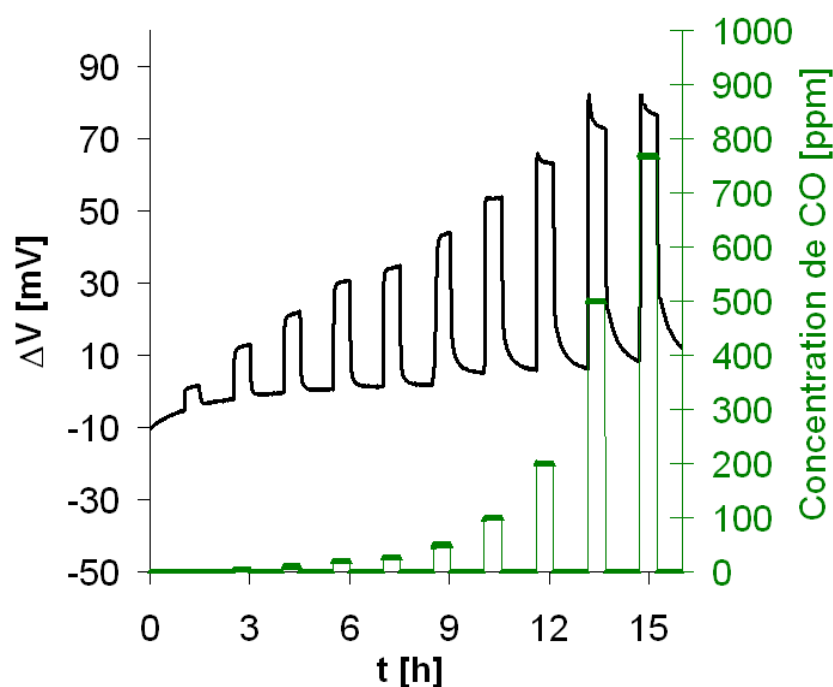


Figure III - 9 Influence de la concentration de CO sur la réponse du capteur (Configuration du capteur : monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 12 % O₂, 2 % H₂O dans N₂ ; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C)

III.3.2 Sensibilité au monoxyde de carbone du capteur en deux atmosphères

En passant à une détection sous deux atmosphères, nous avons cherché à étudier l'interaction du CO avec l'électrode de Pt puis séparément avec celle en or. Sachant que

l'oxygène joue un rôle important dans la détection du CO, nous avons étudié séparément la réaction de l'électrode en présence et en l'absence d'oxygène (concentration $O_2 < 100$ ppm).

III.3.2.1 Dépendance de la température

Système sous hélium ($O_2 < 100$ ppm):

Dans le cas où la teneur résiduelle en O_2 est inférieure à 100 ppm (hélium), nous considérons que la réaction d'électrode à oxygène est à l'équilibre thermodynamique à la fois sur l'électrode sensible et la référence. Une réponse négative signifie ainsi que le taux de recouvrement en oxygène sur l'électrode sensible est plus faible que celui de l'électrode de platine de référence toujours exposé à l'air.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{a_o^2}{P_{O_2(ref)}}\right) \quad (\text{E.III. 18})$$

a_o : activité thermodynamique de l'oxygène sur l'électrode sensible

$P_{O_2(ref)}$: pression partielle d'oxygène à la référence (0,21 atm).

L'activité thermodynamique de l'oxygène est directement liée au taux de recouvrement en oxygène. Ce dernier dépend de la pression partielle en oxygène ainsi que de la compétition d'adsorption de l'oxygène avec le ou les polluants (CO, NO, NO₂, et.). A 450 °C, les deux systèmes bichambres sont à l'équilibre thermodynamique car leur réponse sous oxygène suit la loi de Nernst (Figure III - 4). Par conséquent, la comparaison des FEM à cette température en fonction de la nature de l'atmosphère sur l'électrode sensible donne une indication sur le taux de recouvrement en oxygène et donc sur les propriétés d'adsorption du polluant sur l'électrode sensible en compétition avec l'oxygène.

Premièrement nous avons réalisé des mesures sous **hélium seul** sans ajout d'un autre gaz. La variation de la FEM en fonction de la température est présentée dans la figure III – 10. Il est observé que les deux électrodes répondent d'une façon inverse. Alors que l'électrode de platine conduit à une décroissance de la FEM avec la température, de -230 mV à 300 °C jusqu'à -783 mV à 500 °C, la FEM du système Au/YSZ/Ref augmente avec la température en passant de -400 mV

à 300 °C jusqu'à -248 mV à 500 °C. A titre comparatif, la valeur théorique calculée selon la loi de Nernst pour 100ppm de O₂ à 450 °C est de -119 mV.

Nous pensons que la chute de la FEM du Pt est liée à la forte baisse du taux de recouvrement en oxygène sur le Pt du fait de la désorption de l'oxygène. Pour le platine, l'oxygène désorbe vers 300 °C sous hélium avec un pic maximum entre 400-500 °C [11], [12], d'où une chute très forte de la FEM dans toute la gamme de température observée. Par rapport au platine, la désorption de l'oxygène sur l'or se passe dans une gamme de température plus étroite, notamment entre 300-400 °C [13] pour certaines structures cristallines, mais elle peut être décalée vers des températures plus basses (200-300 °C) [14]. La hausse de la FEM du système Au/YSZ/Ref avec la température sous He semble de toute façon indiquer que l'activité thermodynamique de l'oxygène sur l'or augmente avec la température.

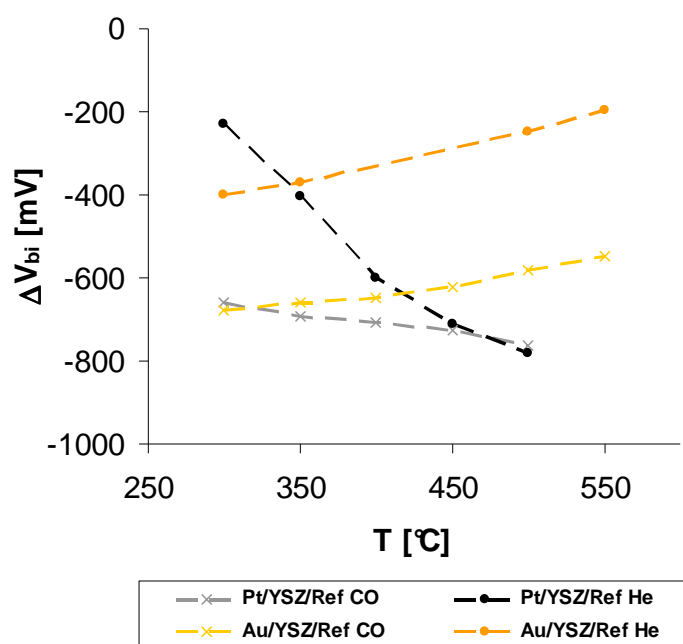


Figure III - 10: Influence de la température sur la réponse du capteur à CO en absence d'O₂.
(Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure : 300 ppm de CO initiale, <100 ppm de O₂ dans He; Débit: 10 l/h).

En ajoutant **300 ppm de CO**, la réponse du système Au/YSZ/Ref est décalée de 300 mV vers les valeurs négatives tout en conservant exactement la même allure de la courbe de variation avec la température (Figure III - 10). Cette chute est liée à la baisse du taux de recouvrement en oxygène sur l'or, l'adsorption de l'oxygène étant concurrencée par celle du CO et l'O₂ pouvant être consommé par CO.

Considérant le système Pt/YSZ/Ref, l'ajout de 300 ppm de CO dans l'hélium conduit également à une baisse de FEM à basse température. Cette baisse est supérieure à 400 mV à 300°C. Elle montre que le CO s'adsorbe plus fortement sur le Pt que sur l'or et concurrence plus durement l'adsorption de l'oxygène (décalage seulement de 300 mV sur l'or). Une fois la température de 450 °C atteinte, la présence de CO ne change plus la FEM établie dans l'hélium seul puisque le taux de recouvrement en oxygène sous He devient presque nul à cette température du fait de la désorption de l'oxygène.

Système sous 12 % d'oxygène:

Passons ensuite au comportement des capteurs à deux atmosphères en présence de CO et 12 % d'oxygène (Figure III - 11). Une variation linéaire de la force électromotrice en fonction de la température est observée. Contrairement aux résultats en absence d'oxygène, quand la température augmente, la FEM augmente pour les deux capteurs et tend vers la valeur théorique prévue par la loi de Nernst et ce, à plus basse température pour le système Pt/YSZ/Ref par rapport au système Au/YSZ/Ref.

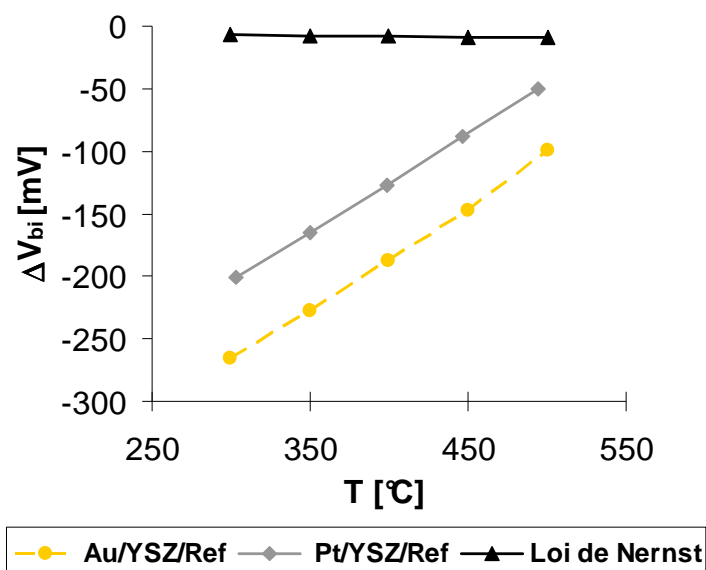


Figure III - 11: Influence de la température sur la réponse du capteur à CO en présence de O₂.
(Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO initiale, 12 % de O₂ dans He; Débit: 10 l/h).

En s'appuyant sur les mécanismes discutés au début de cette section, ce comportement peut être expliqué à l'aide de la théorie du potentiel mixte. A basse température, la réaction d'oxydation électrochimique du CO (E.III.9) domine sur l'électrode de travail. Ainsi un potentiel mixte peut s'établir. En augmentant la température, le système s'approche de l'équilibre

thermodynamique, et ainsi de la loi de Nernst, car le CO est oxydé en CO_2 par la réaction chimique avant de pouvoir arriver aux points triples pour participer à la réaction électrochimique [6], [16]. Cela correspond bien à l'étude de Williams et al. qui ont montré qu'une réponse à CO n'est pas observée à une température supérieure à 500 °C pour un système Pt/YSZ/Au [17].

La performance catalytique des électrodes a été mesurée sur toute la plage de température. Le CO est transformé (chimiquement ou électrochimiquement) immédiatement en CO_2 sur l'électrode platine dans toute la gamme de température étudiée (Figure III - 12). A l'opposé, pour l'or, une conversion totale n'est observée qu'à partir de 450 °C. En d'autres termes, ceci signifie que l'électrode d'or présente une activité catalytique inférieure à celle de platine. Cette observation explique pourquoi l'électrode d'or atteint la valeur prédite par la loi de Nernst à plus haute température que l'électrode de platine (Figure III - 11).

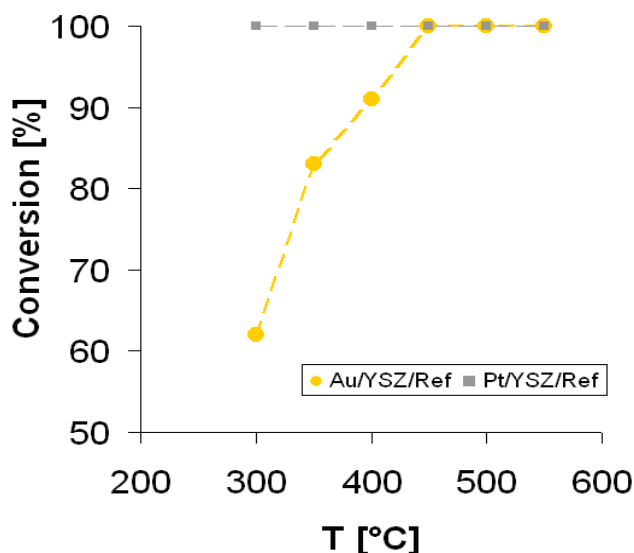


Figure III - 12 Variation de la conversion de CO en CO_2 en fonction de la température. (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 12 % de O_2 dans He; Débit: 10 l/h).

III.3.2.2 Dépendance de la concentration

La variation de la FEM en fonction de différentes concentrations de CO a également été examinée en absence (Figure III - 13) et en présence d'oxygène (Figure III - 14) pour les deux systèmes à 450 °C. Regardons d'abord la réponse des capteurs **en l'absence d'oxygène**. Une décroissance logarithmique de la FEM avec la pression partielle de CO est observée pour les deux systèmes. La réponse du système Au/YSZ/Ref reste dans toute la gamme de concentration

supérieure à celle du capteur Pt/YSZ/Ref. Cette différence provient, comme discuté avant, des différents taux de recouvrement en oxygène et CO sur le platine et l'or respectivement.

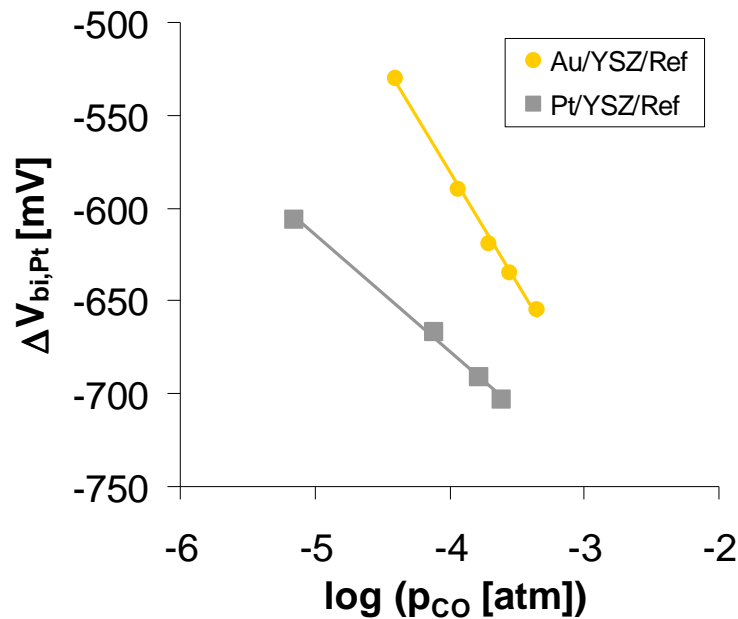


Figure III - 13 : Variation de la FEM en fonction de la concentration de CO en absence d'oxygène (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: < 100 ppm de O₂, 0-450 ppm de CO dans He; Débit: 10 l/h ; T : 450 °C).

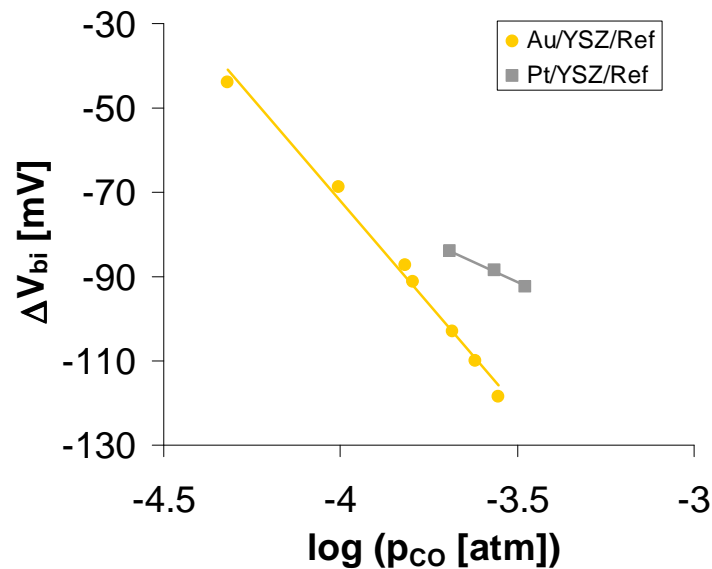


Figure III - 14 Variation de la réponse des capteurs bichambres en fonction de la concentration de CO à 450 °C en présence de O₂. (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 12 % de O₂, 0-350 ppm de CO dans He; Débit: 10 l/h ; T : 450 °C).

Cependant, **en présence d'oxygène**, ce comportement est inversé. La réponse des deux capteurs reste négative, la réponse du système Au/YSZ/Ref devient inférieure à celle du système

Pt/YSZ/Ref. Elle varie de -40 à -110 mV pour respectivement 50 et 280 ppm de CO sur le système Au/YSZ/Ref. La réponse du système Pt/YSZ/Ref est égale à environ -80 mV pour 280ppm de CO. En considérant que la réponse à 12 % d'oxygène est environ -8 mV à 450 °C selon la loi de Nernst, les deux capteurs présentent un comportement qui ne suit pas cette loi. Selon l'équation E.III.16, en cas du potentiel mixte, le potentiel doit être une fonction linéaire du logarithme de la pression partielle de CO (en cas de limitation du transfert de charge). Cette relation a pu être observée dans la figure III - 14, ainsi un potentiel mixte peut être présumé.

III.3.3 Comparaison de la sensibilité au monoxyde de carbone du capteur monochambre et du capteur en deux atmosphères en présence d'oxygène

Effet de la température:

Afin de comparer les résultats obtenus par le capteur monochambre avec ceux des deux capteurs à deux atmosphères, les équations E.III.3 et E.III.5 ont été utilisées. Il est à noter que pour l'étude de l'effet de la température, la concentration en CO étudiée pour cette comparaison se situe pour le capteur monochambre à 100 ppm, alors que dans le cas du système à deux atmosphères elle s'élève à 300 ppm. Ce décalage réside dans le fait qu'à une concentration supérieure à 100 ppm la réponse du capteur monochambre est proche de la saturation alors qu'une concentration de CO plus élevée est jugée favorable à l'étude des phénomènes d'adsorption et de conversion dans le cas du capteur à deux atmosphères. Cette différence modifie la valeur de la réponse absolue, mais elle ne changera pas le comportement général du capteur.

Il est observé que les valeurs de $\Delta V_{bi,g}$ calculées du capteur à deux atmosphères (Pt/YSZ/Ref – Au/YSZ/Ref) en fonction de la température sont assez proches des réponses du capteur monochambre (Figure III - 15). Pour les deux types de capteur, nous observons une réponse positive qui ne varie que légèrement entre 300-450 °C. Au dessus de 450 °C, la réponse chute légèrement.

En ce qui concerne la réponse relative, pour les capteurs à deux atmosphères elle ne diffère pas beaucoup de la réponse globale, car la différence de potentiel calculée entre l'électrode de platine et d'or sous oxygène reste dans toute la gamme de température analysée proche de 0mV (± 5 mV). Au contraire, pour le capteur monochambre, la réponse relative augmente entre 300 °C (+13 mV) et 450 °C (+52 mV) puis diminue vers +40 mV à 500 °C.

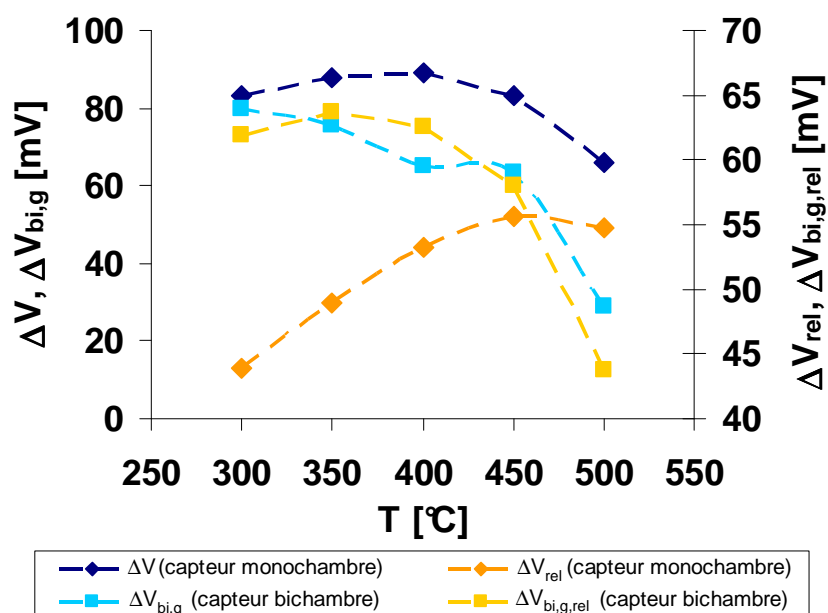


Figure III - 15: Comparaison de la variation de ΔV , $\Delta V_{bi,g}$, ΔV_{rel} et $\Delta V_{bi,g,rel}$ en fonction de la température en présence de CO (Capteur monochambre Pt/YSZ/Au exposé à 100 ppm de CO, 12 % de O₂ et 2 % de H₂O. Système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref exposé à 300 ppm de et 12 % de O₂).

-Effet de la concentration de CO:

La variation de la différence de potentiel ΔV en fonction du logarithme de la pression partielle de CO est comparée sur la (Figure III - 16). Le capteur monochambre montre des valeurs de ΔV plus importantes que celles calculées pour les capteurs à deux atmosphères et présente une pente plus élevée. Le capteur monochambre est par conséquent plus adapté à mesurer de basses concentrations de CO (< 300 ppm) que de hautes concentrations. La corrélation entre $\log(p_{CO})$ et ΔV est linéaire pour les deux systèmes ; ainsi correspondant à l'équation E.III.16, la supposition qu'un potentiel mixte s'établit semble probable. Cette observation est en accord avec la littérature, qui constate que les systèmes à base de YSZ et deux électrodes métalliques suivent un potentiel mixte entre 400-500 °C, [16], [17].

Globalement, il est ainsi possible de conclure qu'une tendance, en terme de la réponse du capteur, plutôt proche a été retrouvée entre les systèmes monochambre et bichambres.

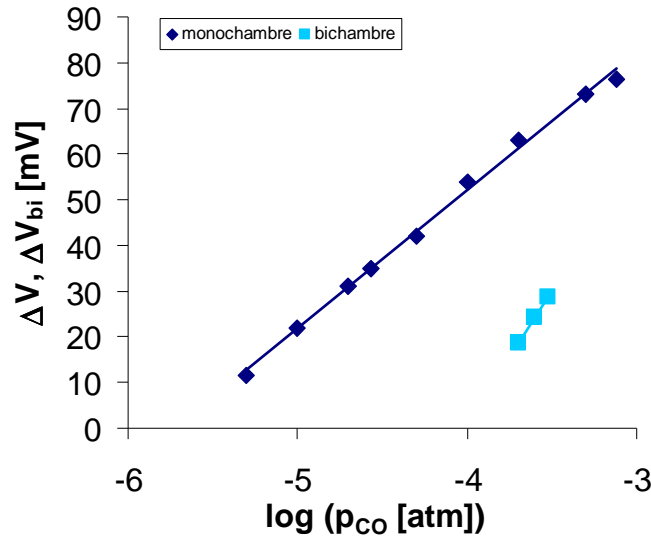
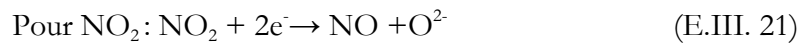
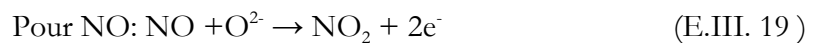


Figure III - 16: Comparaison de la variation de la réponse des capteurs monochambres et bichambres en fonction de la concentration de CO (Capteur monochambre Pt/YSZ/Au exposé à 5-767 ppm de CO, 12 % de O₂ et 2 % de H₂O. Système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref exposé à 200-300 ppm de CO et 12 % de O₂. T : 450 °C).

III.4 Performances électriques à l'action de monoxyde et dioxyde d'azote

L'objectif principal de cette thèse est le développement d'un capteur sensible aux NO_x (NO+ NO₂). Il est donc important d'étudier les mécanismes de détection des oxydes d'azote.

D'après plusieurs auteurs [18], [19] les réactions électrochimiques qui se déroulent aux points triples (gaz, électrode et électrolyte) peuvent être exprimées comme suit :



Reprenant la loi Butler-Volmer avec une approximation selon les hypothèses de Tafel du paragraphe III.2, (ce qui suppose que l'étape limitante des réactions d'électrode est le transfert de charge) la densité de courant résultant de ces réactions électrochimiques, ainsi que le potentiel mixte, peuvent se déduire des réactions suivantes :

$$\text{Pour NO : } i_{O_2} = i_{O_2}^0 \exp\{-4\alpha_1 F(E - E_{O_2}^0)/RT\} \quad (\text{E.III. 23})$$

$$i_{O_2} = -B_1 C_{O_2}^m \quad (\text{E.III. 24})$$

$$i_{NO} = i_{NO}^0 \exp\{2\alpha_2 F(E - E_{CO}^0)/RT\} \quad (\text{E.III. 25})$$

$$i_{NO} = B_2 C_{NO}^n \quad (\text{E.III. 26})$$

$$E_M = E_0 + mA \ln C_{O_2} - nA \ln C_{NO} \quad (\text{E.III. 27})$$

A=constant

$$\text{Si } O_2 = \text{constant } E_M = E_0 - nA \ln C_{NO} \quad (\text{E.III. 28})$$

$$\text{Pour NO}_2 : i_{O_2} = -i_{O_2}^0 \exp\{4\alpha_1 F(E - E_{O_2}^0)/RT\} \quad (\text{E.III. 29})$$

$$i_{O_2} = B_3 C_{O_2}^{m'} \quad (\text{E.III. 30})$$

$$i_{NO_2} = i_{NO_2}^0 \exp\{-2\alpha_2 F(E - E_{NO_2}^0)/RT\} \quad (\text{E.III. 31})$$

$$i_{NO_2} = -B_4 C_{NO_2}^{n'} \quad (\text{E.III. 32})$$

$$E_M = E_0' + n' A' \ln C_{NO_2} - m' A' \ln C_{O_2} \quad (\text{E.III. 33})$$

A'=constant

$$\text{Si } O_2 = \text{constant } E_M = E_0' + n' A' \ln C_{NO_2} \quad (\text{E.III. 34})$$

En présence de NO et NO₂ en même temps, les équations E.III.28 et E.III.34 peuvent être combinées. Ainsi pour une concentration constante d'O₂ :

$$E_M = a + b \ln C_{NO} + c \ln C_{NO_2} \quad (\text{E.III. 35})$$

avec a, b, c= constant

De plus, il est nécessaire de considérer l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre NO, NO₂ et l'oxygène. La fraction molaire de NO₂ correspondant à l'équilibre thermodynamique en dépendance de la température (350-550 °C, température de fonctionnement du capteur) est calculé selon les données thermodynamiques (Figure III – 17) [20, 21] pour 12 % et 20 % d'oxygène. Il est considéré que les réductions de NO et NO₂ en N₂ et O₂ sont suffisamment lentes et peuvent par conséquent être négligées, de même que les réactions de recombinaison. En plus, dans un système fermé, les variations des faibles teneurs en NO et NO₂ (<1000 ppm) peuvent être négligées par rapport à la variation de pression d'oxygène (0,12 bar et 0,2 bar) [22].

La réaction d'oxydation chimique du NO en NO₂ est thermodynamiquement favorisée à basse température. La réaction atteint l'équilibre thermodynamique à plus ou moins haute température en fonction des propriétés catalytiques de l'électrode. Une électrode présentant de bonnes propriétés catalytiques permettra d'atteindre l'équilibre thermodynamique aux plus basses températures. A titre indicatif, à 450 °C, température souvent utilisée pour les tests sous 12 % d'oxygène, la fraction molaire en NO₂ ($y = \text{NO}_2 / \text{NO}_x$) est de l'ordre de 0,38.

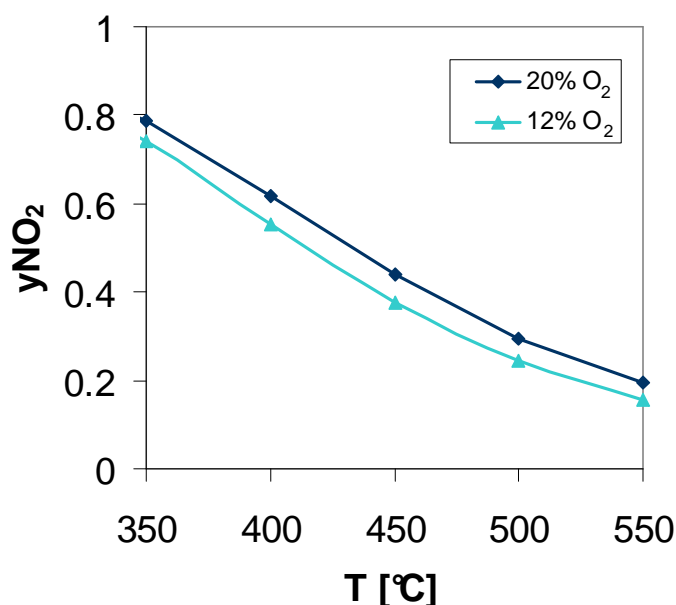


Figure III – 17: Dépendance de la fraction molaire de NO₂ en fonction de la température pour une teneur initiale en NO_x <1000 ppm d 12 % d'oxygène et 20 % d'oxygène respectivement.

Du point de vue cinétique, il faut noter que la vitesse de la réaction est activée avec la température selon la loi d'Arrhenius.

III.4.1 Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO₂) du capteur monochambre

III.4.1.1 Dépendance de la température

La réponse du capteur aux NO_x est largement influencée par le rapport NO/NO₂. Ce dernier à son tour dépend principalement de la température de fonctionnement du capteur et de la capacité de l'électrode à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Afin de pouvoir choisir la bonne gamme de température pour la réalisation d'un capteur NO_x, la variation de la réponse du capteur monochambre exposé à 100 ppm de NO puis à 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % d'oxygène et de 2 % de H₂O a été mesurée en fonction de la température (Figure III – 18, Figure III – 19).

Tout d'abord, nous observons une réponse en sens opposée entre NO (positive par rapport à la ligne de base) et NO₂ (négative par rapport à la ligne de base). Ce comportement est en bon accord avec la littérature [23].

La figure 18 montre que la réponse du capteur monochambre est exploitable à partir de 400 °C pour NO et 350 °C pour NO₂. A une température inférieure, la réponse relative (ΔV_{rel}) est trop petite pour permettre une bonne détection. Un maximum de réponse relative est observé à 450 °C pour NO (+45 mV) et à 500 °C pour NO₂ (-51 mV). Cependant, la sensibilité à NO₂ reste relativement constante entre 450-550 °C alors que celle à NO baisse déjà de 5 mV à 500 °C.

Comme reporté pour la détection de CO, un retour du signal à la ligne de base après une exposition de 30 minutes sous NO ou NO₂ est plus facile et rapide à haute température. Pour des températures inférieures à 400°C, le signal du capteur, après un pulse de NO_x (NO ou NO₂) ne retourne pas systématiquement à sa valeur initiale. Cette irréversibilité de la réponse du capteur semble indiquer une forte adsorption d'une espèce NO_x à la surface de l'une ou des deux électrodes qui continue à perturber le système même après l'arrêt de l'injection des NO_x.

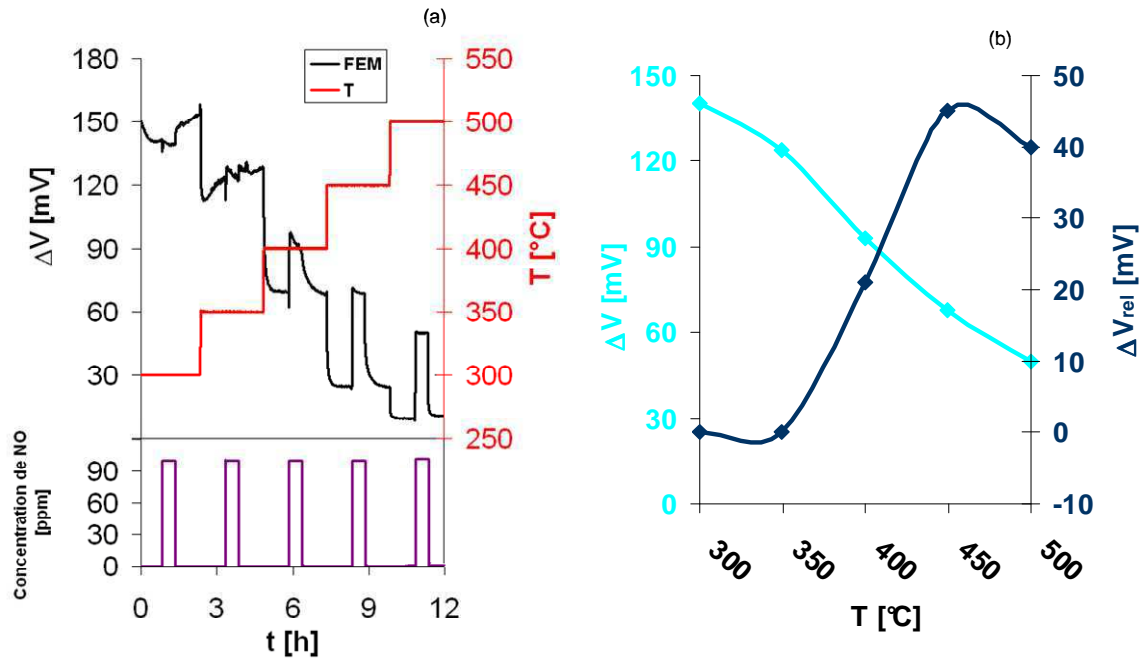


Figure III – 18: Influence de la température sur la réponse à NO du capteur monochambre.
(Configuration du capteur: monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 100 ppm de NO, 12 % de O_2 , 2 % de H_2O dans N_2 ; Débit: 30 l/h).

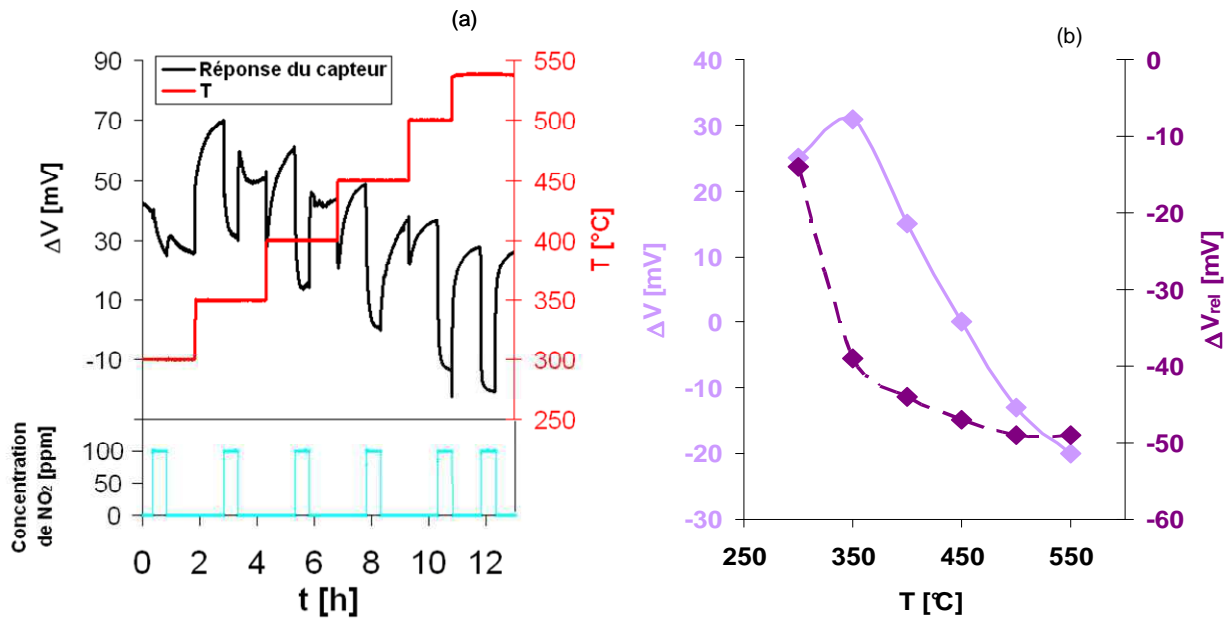


Figure III – 19: Influence de la température sur la réponse à NO_2 du capteur monochambre.
(Configuration du capteur: monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 100 ppm de NO_2 , 12 % de O_2 , 2 % de H_2O dans N_2 ; Débit: 30 l/h)

III.4.1.2 Dépendance de la concentration

La variation de la réponse du capteur en fonction de la concentration en oxyde d'azote est également un facteur important. La figure III – 20 et la figure III – 21 présentent la variation de la FEM en fonction de la concentration en NO puis en NO₂ à 450 °C. Cette température a été choisie car elle correspond au maximum de sensibilité. Le taux d'oxygène est toujours maintenu à 12 %, pendant que le pourcentage de vapeur d'eau est de 2 %.

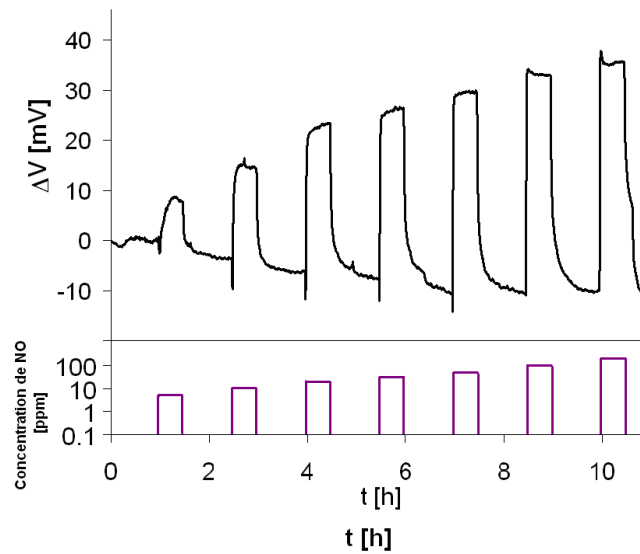


Figure III – 20: Influence de la concentration de NO sur la réponse du capteur (Configuration du capteur: monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 12 % de O₂, 2 % de H₂O dans N₂; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C).

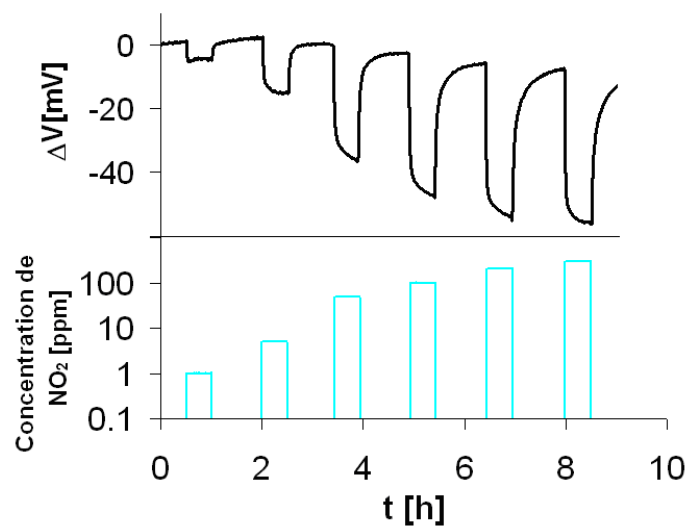


Figure III – 21: Influence de la concentration de NO₂ sur la réponse du capteur (Configuration du capteur: monochambre Pt/YSZ/Au; Atmosphère de mesure: 12 % de O₂, 2 % de H₂O dans N₂; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Le capteur est assez sensible aux basses concentrations en NO et NO₂. Pour 5ppm de NO ou 1 ppm de NO₂, une réponse significative de +8 mV et -6 mV a respectivement été observée. En augmentant la concentration en NO ou NO₂, la valeur absolue de la sensibilité augmente rapidement jusqu'à ce que la concentration atteigne 100 ppm. Au-delà de cette valeur, la réponse du capteur commence à saturer.

III.4.2 Sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO₂) des capteurs à deux atmosphères

Afin de pouvoir mieux comprendre l'interaction entre les NO_x et les électrodes sensibles, nous avons effectué une série des tests sous deux atmosphères comme précédemment pour CO. La séparation de l'électrode de travail de l'électrode de référence permet d'observer le rapport NO/NO₂ qui s'ajuste en fonction de la cinétique (performance catalytique de l'électrode) et de l'équilibre thermodynamique. Tous les tests ont été faits en absence d'eau, soit dans une atmosphère inerte (He) ou en présence de 12 % d'oxygène.

III.4.2.1 Dépendance de la température

La variable la plus importante qui joue un rôle dans la conversion des NO_x est probablement la température. Elle influence directement la cinétique et donc l'approche de l'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, nous avons tout d'abord étudié la variation de la FEM des systèmes bichambres Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref dans une gamme de température allant de 300 °C jusqu'à 550 °C en présence soit de 300 ppm de NO ou de 300 ppm de NO₂. Afin de connaître la contribution de l'oxygène, les mesures ont été effectuées en absence d'oxygène c'est-à-dire sous hélium, et ensuite sous oxygène (12 %). Les valeurs de la FEM ont été mesurées en montée de température au cours d'un plateau d'une heure tous les 50 °C. Les concentrations de NO et NO₂ ont été suivies en parallèle.

- Réponses à NO

Regardons d'abord la conversion de NO en NO₂ en variant la température (Figure III – 22). Comme attendu, la conversion à basse température est loin de l'équilibre

thermodynamique. Cela signifie que les performances catalytiques de l'électrode de travail dans les deux cas ne sont pas assez performantes. L'équilibre thermodynamique est atteint à partir de 450 °C sur l'électrode de platine et 520 °C pour l'électrode d'or.

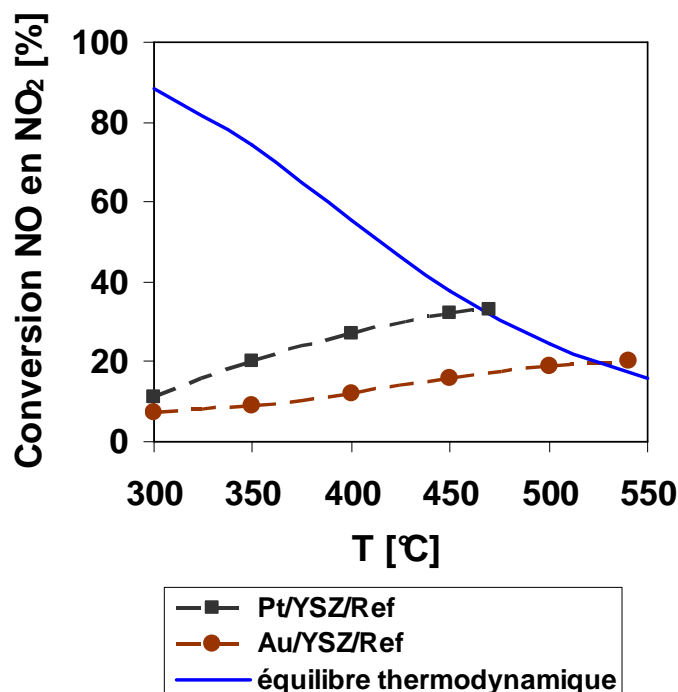


Figure III – 22: Variations de la conversion de NO en NO₂ en fonction de la température. (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO, 12 % de O₂ dans He; Débit: 10 l/h).

Si la réponse sous 300 ppm de NO (Figure III – 23) des deux capteurs bichambres avec et sans oxygène est considérée, la première chose marquante est le fait que dans toute la gamme de température testée, les réponses sont négatives avec et sans la présence d'oxygène. Mais, la présence d'oxygène influence évidemment la valeur de FEM.

Sous hélium (O₂ < 100 ppm), NO peut interagir de plusieurs manières : l'oxydation avec l'oxygène résiduel en NO₂, la décomposition en N₂ et O₂, la réduction électrochimique en N₂O ou N₂, l'adsorption sur l'électrode et ainsi changer le recouvrement en espèces adsorbées. Cependant, comme la quantité de NO impliquée dans ces réactions est faible, aucun changement en concentration de NO n'a pu être détecté sur le chromatographe de gaz, en variant la température. Une concentration différente d'oxygène résiduel entre les tests réalisés pour le capteur Pt/YSZ/Ref (80 ± 40 ppm) et le capteur Au/YSZ/Ref (~40 ppm ± 20 ppm) peut également jouer un rôle sur la différence de FEM entre les systèmes.

Quand l'oxygène est ajouté au monoxyde d'azote, la FEM augmente de plus de 100 mV pour les 2 capteurs. En outre la FEM continue à augmenter avec la température et s'approche de zéro à 550 °C (-12 mV). La différence de FEM entre le système Pt/YSZ/Ref et le système Au/YSZ/Ref est faible aux basses températures (31 mV à 300 °C) et disparaît à haute température (> 500 °C). Quand les deux systèmes sont à l'équilibre thermodynamique (> 500 °C), le rapport NO/NO₂ est le même et la même FEM est obtenue.

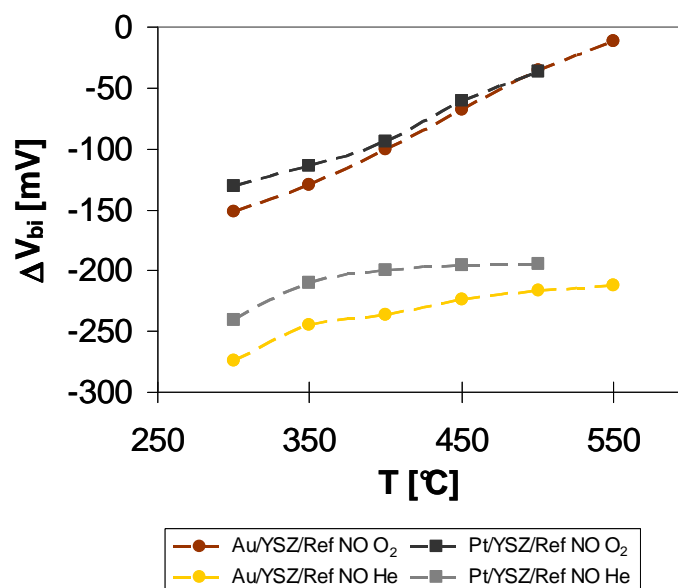


Figure III – 23: Influence de la température sur la réponse du capteur à NO. (Configuration du capteur : système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO initiale, < 100 ppm de O₂ ou 12 % de O₂ respectivement dans He; Débit: 10 l/h).

- Réponses à NO₂

La figure III - 24 présente la conversion de NO₂ en NO en fonction de la température à la fois avec et sans oxygène. Sous hélium, contrairement à NO, on observe déjà une conversion de NO₂ en NO. La décomposition de NO₂ sur l'or et le platine est plus efficace en absence d'oxygène, car elle est favorisée thermodynamiquement (notamment sur le platine). Sous 12 % d'oxygène, l'équilibre thermodynamique est atteint pour l'électrode de platine à une température supérieure à 450 °C et n'est jamais atteint même à 550 °C sur l'or.

En présence de NO₂, la réponse des capteurs devient positive dans la majorité des cas (Figure III – 25). Contrairement aux réponses sous NO, l'ajout d'oxygène n'influence que légèrement la valeur de FEM tout en changeant la forme de la courbe. En effet, la réduction de

NO_2 en NO et O_2 a lieu même en présence d'oxygène et conduit à un taux de recouvrement en oxygène élevé, même sous NO_2/He (grâce à la décomposition).

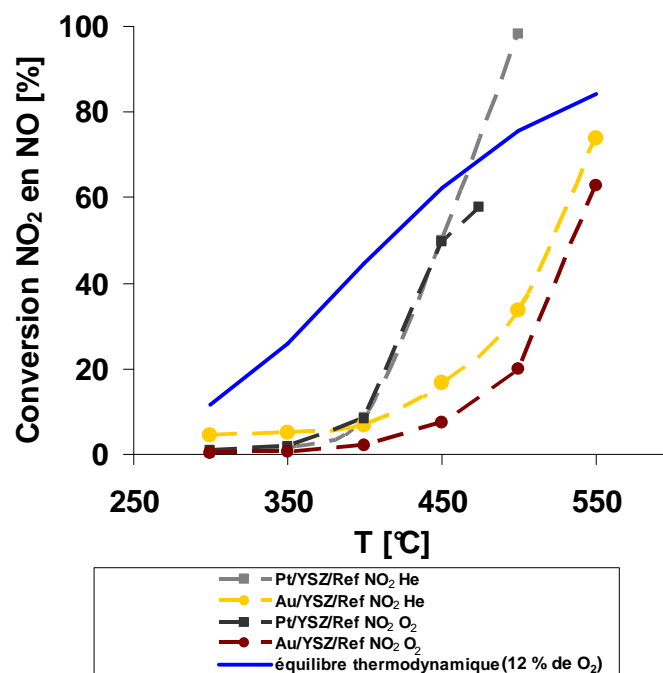


Figure III – 24: Variations de la conversion de NO_2 en NO en fonction de la température. (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO_2 , < 100 ppm de O_2 ou 12 % de O_2 respectivement dans He; Débit: 10 l/h).

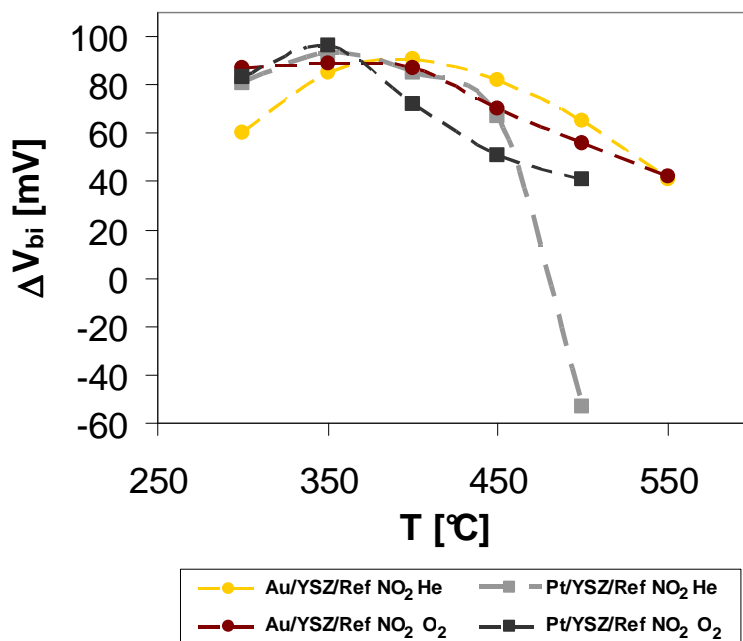


Figure III – 25 : Influence de la température sur la réponse à NO_2 des capteurs bichambres. (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO_2 , < 100 ppm de O_2 ou 12 % de O_2 respectivement dans He; Débit: 10 l/h).

La seule exception a été observée quand le système Pt/YSZ/Ref, en absence d'oxygène, excède la température de 500 °C. Effectivement, aux températures élevées, la réponse des capteurs baisse car la concentration en NO₂ baisse (il est converti en NO). En même temps il est nécessaire de tenir compte de la désorption de l'oxygène (comme évoquée plus haut) sur les électrodes. La baisse de réponse est moins marquée sur l'or, car il converti moins le NO₂ en NO.

III.4.2.2 Dépendance de la concentration

Par la suite nous avons étudié l'impact de la concentration de NO et NO₂ sur les réponses des deux systèmes bichambres Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref à 450 °C.

Cas de NO:

La figure III – 26 présente les variations de la FEM en présence et en absence d'oxygène avec le logarithme de la pression partielle de NO. **En présence d'oxygène**, les variations de la FEM sont linéaires à la fois sur l'or et le Pt. La FEM suit donc une loi logarithmique avec la pression partielle en NO en cohérence avec l'équation E.III.28, indiquant ainsi que le potentiel de l'électrode sensible est fixé par un potentiel mixte qui s'établit entre 2 réactions électrochimiques dont la cinétique est limitée par le transfert de charge. La figure III – 27 montre en outre que les deux métaux présentent une activité catalytique différente pour l'oxydation de NO. Il est observé que la conversion en NO₂ baisse avec la pression partielle de NO. Les performances du Pt sont, comme attendu, beaucoup plus élevées que celles de l'or. Cependant, malgré un rapport NO₂/NO bien différent entre le Pt et l'Au, les 2 capteurs bichambres présentent des réponses similaires.

Quand l'**oxygène** est **enlevé** du compartiment de détection, la FEM augmente légèrement avec la concentration en NO pour se stabiliser dès 100 ppm. Il est probable que dès 100 ppm, la surface des 2 métaux est saturée en NO et en oxygène, provenant de la décomposition de NO. Cette dernière réaction est plus rapide sur le Pt que sur l'Au puisque la FEM du système Pt/YSZ/Ref est supérieure à celle du capteur Au/YSZ/Ref.

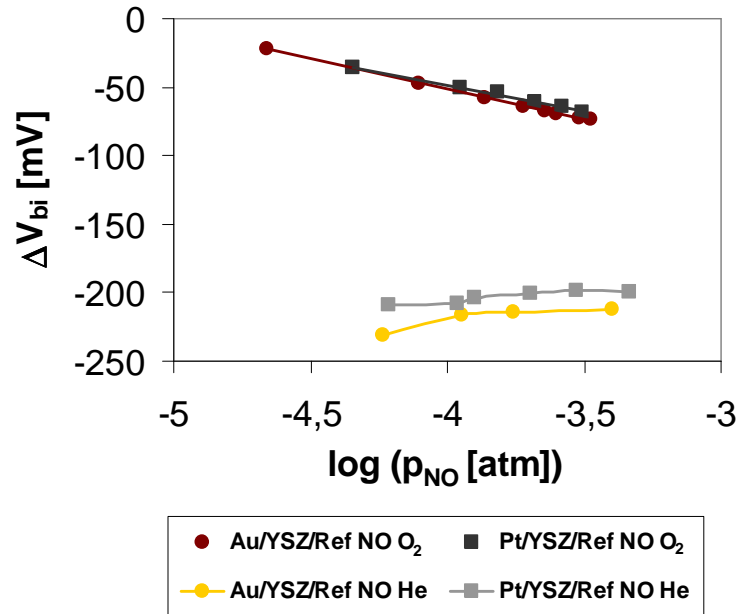


Figure III – 26 : Variations de la réponse à NO des capteurs bichambres en fonction de la concentration de NO (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 20-462 ppm de NO, < 100 ppm de O₂ ou 12 % de O₂ respectivement dans He; Débit: 10 l/h; T: 450 °C).

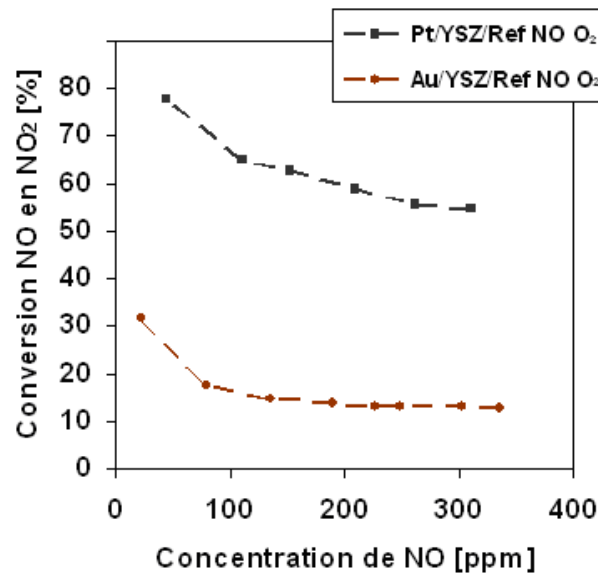


Figure III – 27: Variations de la conversion de NO en NO₂ en fonction de la concentration de NO à 450 °C sur les 2 capteurs bichambres (Configuration du capteur: système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref; Atmosphère de mesure: 50- 350 ppm de NO, 12 % de O₂ dans He; Débit: 10 l/h).

Cas de NO₂:

La figure III – 28 montre la variation de la FEM en absence et en présence d'oxygène en fonction du logarithme de la pression partielle de NO₂ introduite dans les deux systèmes. **En présence d'oxygène** cette variation est à nouveau linéaire. Les réponses des deux systèmes

bichambres sont très proches sur toute la gamme de concentration avec une valeur légèrement plus haute du système Au/YSZ/Ref. La supposition d'un potentiel mixte est donc valide.

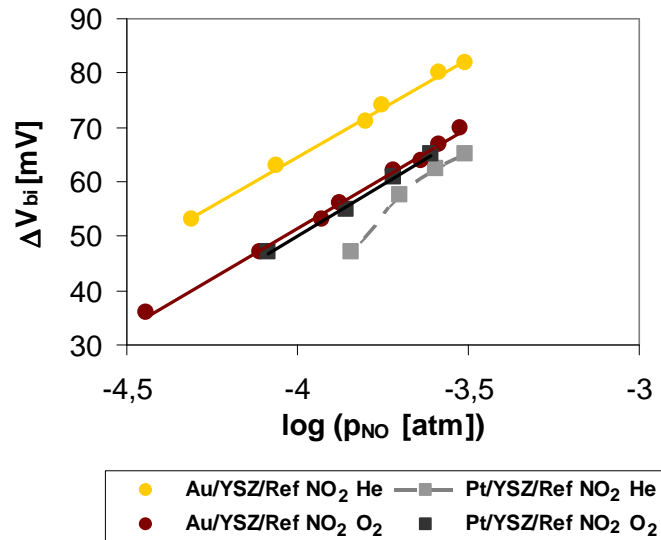


Figure III – 28 Variation de la réponse au NO₂ des capteurs bichambres en fonction de la concentration de NO₂ (Configuration du capteur : système à deux atmosphères Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref ; Atmosphère de mesure: 30-310 ppm de NO₂, < 100 ppm de O₂ ou 12 % de O₂ respectivement dans He; Débit: 10 l/h; T: 450 °C).

En absence d'oxygène, les réponses du capteur bichambre Pt/YSZ/Ref sont similaires à celles observées sous oxygène. Les réponses du capteur Au/YSZ/Ref sous hélium sont d'environ 15 mV décalées vers des valeurs plus hautes. Ceci est probablement lié au fait que l'or réduit moins de NO₂ par rapport au platine, produisant ainsi moins d'oxygène.

III.4.3 Comparaison de la sensibilité aux oxydes d'azote du capteur monochambre et du capteur deux atmosphères en présence d'oxygène

Dans cette partie finale de ce chapitre nous allons comparer les résultats obtenus pour le capteur monochambre et ceux des deux capteurs à deux atmosphères en utilisant le même calcul décrit dans la section III.1.3. Tous les résultats utilisés pour cette comparaison sont obtenus sous 12 % de O₂.

Réponse NO : Effet de la température:

Les variations de la réponse pour un capteur monochambre et des systèmes à deux atmosphères en fonction de la température sont présentées dans la figure III – 29. Nous rappelons que, comme pour le cas de CO, la concentration de NO ou NO₂ étudiée pour le capteur monochambre (100 ppm) diffère de la concentration appliquée du système à deux atmosphères (300 ppm). Compte tenu du fait que nous nous intéressons plutôt au comportement général de la réponse du capteur en fonction de la température ou de la concentration, cette différence n'empêche pas une comparaison pertinente.

Pour le capteur monochambre et les systèmes à deux atmosphères, une décroissance presque linéaire de la réponse est observée en augmentant la température ; ainsi la même tendance est perçue. Si la réponse relative est prise en considération, une différence assez grande est observée entre le capteur monochambre et la valeur calculée pour les systèmes à deux atmosphères. Tandis que la réponse relative du capteur monochambre augmente avec la température jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum (45 mV) à 450 °C, celle du système à 2 atmosphères reste presque stable entre 300-400 °C (~14 mV) et baisse pour une température plus haute. Entre 400 et 500 °C, gamme de température privilégiée pour l'utilisation finale, le capteur monochambre présente une meilleure réponse relative.

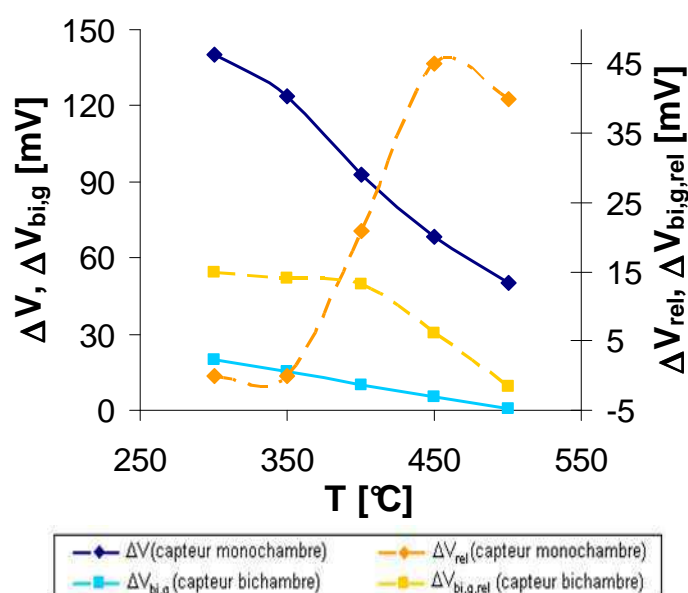


Figure III – 29: Comparaison de la variation avec la température des réponses à NO pour un capteur monochambre et un système à deux atmosphères (Atmosphère de mesure : 100 ppm de NO pour le capteur monochambre et 300 ppm de NO respectivement pour le système à deux atmosphères, 12 % de O₂ dans gaz neutre).

- Réponse NO : Effet de la concentration

A 450 °C, la réponse relative des 2 systèmes de capteur augmente avec la pression partielle de NO (Figure III - 30).

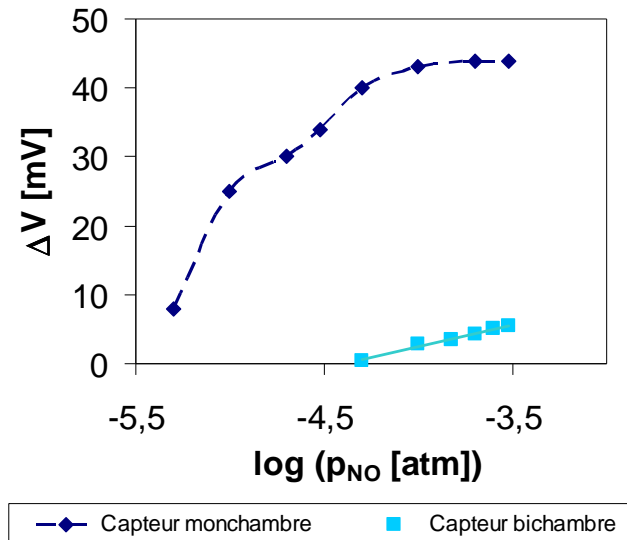


Figure III – 30: Comparaison de la variation de ΔV en fonction de la concentration de NO pour un capteur monochambre et un système à deux atmosphères (Atmosphère de mesure: 1-300 ppm de NO, 12 % de O₂ dans gaz neutre; T: 450 °C)

Nous observons qu'à partir d'environ 100 ppm une saturation commence à apparaître. Compte tenu du fait que le capteur est destiné à une application où la concentration de NO est normalement faible (< 100 ppm), cette observation n'est pas critique pour l'utilisation. Il est également à noter que, contrairement au cas bichambres, la réponse en fonction de la pression partielle de NO ne suit pas une loi logarithmique dans le cas du capteur monochambre.

Réponse NO₂ : Effet de la température:

La variation des réponses des systèmes monochambre et bichambres à NO₂ en fonction de la température ont globalement la même allure entre 300-450 °C avec un maximum à 350 °C (Figure III – 31). Entre 300 et 450 °C, la variation de la réponse des 2 systèmes avec la température est parallèle. A partir de 450 °C, les réponses des 2 capteurs sont différentes. Alors que la réponse du système bichambre augmente, celle du capteur monochambre continue à descendre.

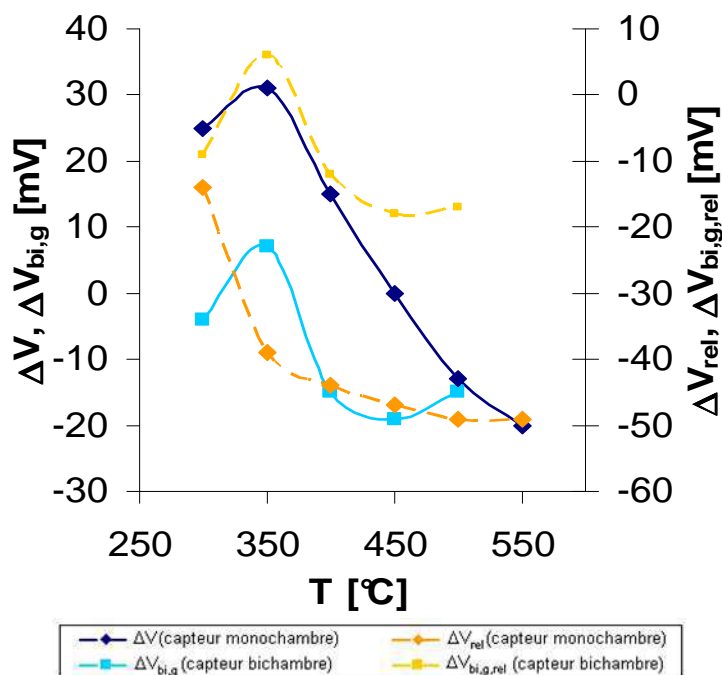


Figure III – 31: Comparaison de la dépendance de ΔV et ΔV_{rel} à NO_2 en fonction de la température pour un capteur monochambre et un système à deux atmosphères (Atmosphère de mesure: 100 ppm de NO_2 pour le capteur monochambre respectivement 300 ppm de NO_2 pour le système à deux atmosphères, 12 % de O_2 dans gaz neutre).

Concernant la réponse relative, le capteur monochambre présente une valeur négative dans toute la gamme de température testée. En valeur absolue, elle augmente avec la température jusqu'à 500 °C et reste stable après. Le maximum de sensibilité est ainsi atteint à comparativement haute température. Le système deux atmosphères cependant montre une réponse relative qui est positive à 350 °C qui représente en même temps un minimum en valeur absolue. A une température supérieure elle passe en négatif avec un minimum à 450 °C en valeur absolue (18 mV) ; au-delà, la réponse relative remonte, mais en restant négative.

-Réponse NO_2 : Effet de la concentration:

La dépendance de ΔV en fonction de la concentration de NO_2 a été également comparée à 450 °C. Pour le système monochambre et le système deux atmosphères une décroissance de la réponse en fonction de la concentration a été observée. Pendant que cette décroissance est petite dans le cas du système deux atmosphères (7 mV entre 50 à 300 ppm NO_2), elle s'élève à 55 mV entre 0 à 300 ppm de NO_2 pour le système monochambre. Cependant dans les deux cas une corrélation logarithmique a été observée, indiquant un potentiel mixte selon l'équation E.III.34.

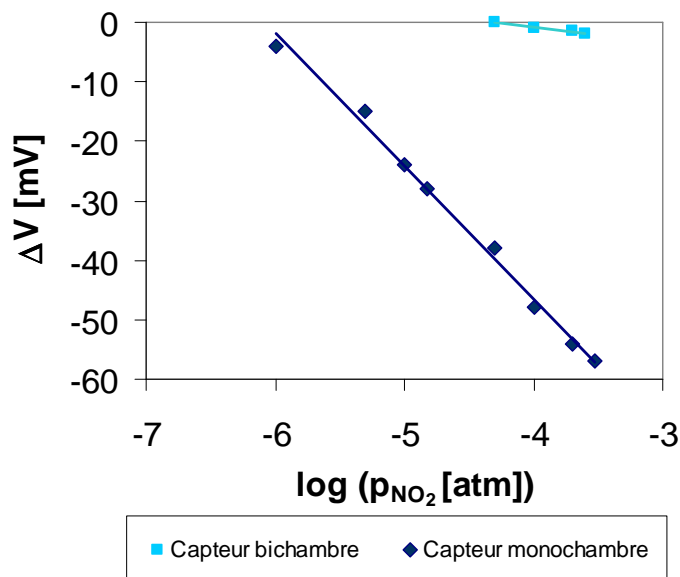


Figure III – 32: Comparaison de la dépendance de ΔV en fonction de la concentration de NO_2 pour un capteur mono-chambre et un système à deux atmosphères (Atmosphère de mesure : 1-300 ppm de NO_2 , 12 % de O_2 dans gaz neutre; T: 450 °C).

Récapitulatif et conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté la réponse d'un capteur mono-chambre aux différents gaz réactifs qui existent dans l'échappement d'automobile, notamment O_2 , CO , NO et NO_2 . La variation de température à une concentration fixe de gaz en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O a montré une meilleure réponse relative à CO et NO à 450 °C, pendant que pour NO_2 un maximum de sensibilité relative est atteint entre 450 °C-550 °C. Il en résulte que l'optimum de température pour le fonctionnement du capteur est fixé à 450 °C.

En outre, la variation de concentration a montré que le capteur mono-chambre est qualifié à détecter des faibles concentrations (< 1000 ppm pour CO , < 200 ppm pour NO_x) de gaz nocifs dans l'échappement. Une saturation est observée à haute concentration, car la réponse du capteur suit dans la majorité des cas (sauf en présence de NO) une fonction logarithmique en dépendance de la concentration de gaz, ce qui suggère l'établissement d'un potentiel mixte.

Les travaux avec un système de détection en deux atmosphères nous ont permis étudier la performance d'une électrode seule. Afin de pouvoir discuter les différents mécanismes liés à la

détection de gaz, nous avons différencié les résultats obtenus en présence et en absence d'oxygène.

Nous rappelons que dans le cas $O_2 < 100$ ppm, la réaction d'électrode à l'oxygène est à l'équilibre thermodynamique. Si le taux de recouvrement en oxygène sur l'électrode sensible est plus faible que celui de l'électrode de platine de référence toujours exposée à l'air, une réponse négative est obtenue. Le taux de recouvrement en oxygène est dépendant de la pression partielle en oxygène et peut être modifié par l'adsorption des polluants (CO , NO , NO_2).

Le tableau ci-dessous compare les réponses des capteurs à 2 atmosphères en fonction de la nature du polluant en l'absence d'oxygène sur l'électrode sensible. Sous hélium seul, la présence de traces d'oxygène est inévitable à hauteur de 100 ppm environ. Néanmoins, la réponse du capteur Pt/YSZ/Ref est extrêmement négative, -750 mV. Il est probable que le taux de recouvrement en oxygène sur l'électrode sensible en Pt soit proche de zéro. En effet, sous hélium, l'oxygène désorbe du Pt à partir de 400 °C. Avec le système Au/YSZ/Ref, la FEM est beaucoup moins négative, ce qui suggère un taux de recouvrement en oxygène sur l'or non négligeable.

En présence de CO , la réponse du capteur Pt/YSZ/Ref reste la même que sous He, le taux de recouvrement en oxygène est nul. Le signal du capteur Au/YSZ/Ref est beaucoup plus négatif que sous He, ce qui montre que le CO s'adsorbe fortement sur l'Au et prend la place de l'oxygène résiduel. L'ajout de NO , augmente fortement la réponse du capteur Pt/YSZ/Ref puisqu'elle passe de -750 à -200 mV. Par conséquent, le taux de recouvrement en oxygène augmente sans doute grâce à la décomposition de NO en N_2 et O_2 . Le même phénomène est observé sur l'or même s'il est moins marqué puisque le potentiel est proche de celui mesuré sous hélium.

L'introduction de NO_2 représente aussi bien pour l'or que le platine une source d'oxygène puisque les réponses deviennent positives. Le taux de recouvrement en oxygène sur le Pt et l'Au est plus important sous NO_2/He (300 ppm) que sous air. Ce résultat prouve que le NO_2 s'adsorbe fortement et massivement sur les deux électrodes et se dissocie pour former du NO et des atomes d'oxygène adsorbés. La figure III-24 met clairement en évidence la décomposition de NO_2 en NO en l'absence d'oxygène à la fois sur le Pt et l'Au. La vitesse d'adsorption de NO_2 est plus grande que celle de l'oxygène à la fois sur l'or et le Pt. Notons, par contre, qu'à 500 °C, la

réponse du capteur Pt/YSZ/Ref chute brusquement à -50 mV (Figure III - 25), sans doute parce que la vitesse de désorption de l'oxygène devient très élevée en absence d'oxygène dans la phase gaz. Ce phénomène n'est pas observé sur l'or. D'une manière générale, il semble que la vitesse de désorption de l'oxygène de l'or soit plus faible que celle du platine.

Tableau III - 1: Récapitulation de réponses obtenues pour un système à deux atmosphères sous CO, NO et NO₂ en absence d'oxygène (O₂ < 100 ppm) à 450 °C.

Capteur	He	300 ppm de CO dans He	300 ppm de NO dans He	300 ppm de NO ₂ dans He
Bichambre Pt/YSZ/Ref	-711 mV	-711 mV	-195 mV	+67 mV
Bichambre Au/YSZ/Ref	-300 mV	-620 mV	-224 mV	+82 mV

Dans le deuxième cas, en présence de 12 % d'oxygène, nous avons observé pour les deux systèmes sous tous les gaz (CO, NO, NO₂) une dépendance logarithmique de la réponse avec la pression partielle du gaz. Ceci indique, selon les équations E.III.16, E.III.28 et E.III.34, l'établissement d'un potentiel mixte sur l'électrode du travail. Le potentiel mixte d'une électrode dépend surtout de la cinétique de la réduction d'oxygène au point triple et de ses propriétés catalytiques hétérogènes face à l'espèce à analyser. Ainsi, puisque l'électrode de platine présente une activité catalytique meilleure que l'électrode d'or dans la gamme de température 350-500 °C, la réponse du système Pt/YSZ/Ref est plus proche des valeurs d'équilibre que le système Au/YSZ/Ref.

En comparant les réponses du capteur monochambre avec le système à deux atmosphères, il est remarqué que même si une similarité de tendance a été observée, le décalage est assez grand entre les deux systèmes de détection. Cela peut être expliqué en particulier par la microstructure très différente des électrodes des différents systèmes, ce qui peut modifier significativement la zone de point triple, les propriétés catalytiques et d'adsorption, conduisant à une influence sur la réponse du capteur [24]. Il est ainsi à retenir de ces observations qu'une grande différence en activité catalytique des électrodes résulte en une sensibilité plus élevée.

Références

- [1] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa et M. Hasei, Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) p. L33
- [2] S. Zhuiykov et N. Miura, Sensors and Actuators B 121, 2 (2007) p. 639
- [3] A. Vogel, G. Baier et V. Schüle, Sensors and Actuators B 15, 1-3 (1993) p. 147
- [4] V. Plashnitsa, Characterization of the CO sensitivity of electrode materials by solid electrolyte galvanic cells, thèse Max-Planck-Institut, (2004)
- [5] H. Okamoto, H. Obayashi, et T. Kudo, Solid State Ionics 1 (1980) p. 319
- [6] N. Miura, G. Lu et N. Yamazoe, Solid State Ionics 136-137, 2 (2000) p. 533
- [7] F. Menil, V. Coillard et C. Lucat, Sensors and Actuators B 67, 1-2 (2000) p. 1-23
- [8] W. J. Fleming, Journal of the Electrochemical Society 124 (1977) p. 21
- [9] N. Miura, T. Raisen, G. Lu et N. Yamazoe, Sensors and Actuators B 47, 1-3 (1998) p. 84
- [10] F.H. Garzon, R. Munkundan et E. Brosha, Solid State Ionics 136–137 (2000) p. 633
- [11] D.H. Parker, M.E. Bartram et B.E. Koel, Surface Science 217 (1989) p. 489.
- [12] V. P. Zhdanov et B. Kasemo, Surface Science 415, 3 (1998) p. 403
- [13] N.D.S. Canning, D. Outka et R.J. Madix, Surface Science 141, 1 (1984) p. 240
- [14] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder et K. Christmann, Surface Science 525, 1-3 (2003) p. 184
- [15] R. Mukundan, E. Brosha et F. Garzon, Proceeding of the 195th Electrochemistry Society Meeting Solid State Ionic Devices Symposium 99–133 (1999) p. 360
- [16] J. W. Fergus, Sensors and Actuators B: Chemical 122, 2 (2007) p. 683
- [17] D. E. Williams, P. McGeehin et B. C. Tofield, Proceeding of the 2nd European Conference on Solid State Chemistry (1982) 275
- [18] N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu et N. Yamazoe, Solid State Ionics 86-88 (1996) p. 1069
- [19] E.L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown, F. H. Garzon et J. H. Visser, Solid State Ionics 148, 1-2 (2002) p. 61
- [20] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances II, second edition, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [21] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome X, Edition Masson et C^{ie}, (1965) p. 311
- [22] E. Leblanc, Etude de la réponse de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain en présence d'oxydes d'azote (NO_x). Modelisation des interactions NO_x-SnO₂, thèse (1999) Saint-Etienne

- [23] N. Miura, Geyu Lu et Noboru Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 52, 1-2 (1998) p. 169
- [24] N. F. Szabo et P. K. Dutta *Solid State Ionics* 171, 3-4 (2004), p. 183

Chapitre IV

UTILISATION D'UN FILTRE POUR L'AMELIORATION DE LA SENSIBILITE AUX NO_x DETECTES PAR POTENTIOMETRIE

Le but principal de cette thèse porte sur le développement d'un capteur monochambre sélectif aux NO_x. En conséquence il est nécessaire de supprimer toutes les réponses qui viennent des gaz interférents. Nous allons montrer que cet objectif peut être atteint par le dépôt d'un filtre catalytique qui est capable d'oxyder tous les interférents réducteurs et de stabiliser le rapport NO/NO₂ à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, nous obtenons un capteur NO_x qui n'est dépendant que de la concentration totale des NO_x et de la température de fonctionnement.

CHAPITRE IV UTILISATION D'UN FILTRE POUR L'AMELIORATION DE LA SELECTIVITE AUX NO_x DETECTES PAR POTENTIOMETRIE

Chapitre IV.....	98
IV.1 Amélioration de la sélectivité par application d'une couche catalytique	100
IV.2 Couches actives à base de platine	102
IV.2.1 Poudres commerciales	102
IV.2.1.1 Préparation	102
IV.2.1.2 Evaluation des performances catalytiques	104
IV.2.2 Poudres imprégnées	106
IV.2.2.1 Choix du support.....	106
IV.2.2.2 Imprégnation du platine	111
IV.2.2.3 Influence de la teneur en platine sur les performances catalytiques	112
IV.2.2.4 Influence du support sur les performances catalytiques du platine	114
IV.3 Etude de la désactivation des performances catalytiques de filtres catalytiques	116
IV.3.1 Etude de la chimisorption de NO ₂ à la surface du catalyseur Pt/alumine par la technique de désorption programmée en température (DTP)	117
IV.3.2 Influence de la température de fonctionnement du capteur sur la désactivation du filtre catalytique.....	122
IV.3.3 Influence de la teneur en platine sur la désactivation du filtre catalytique.....	124
IV.3.4 Influence de la nature du support du filtre catalytique sur ses performances....	127
IV.4 Réponse du capteur aux oxydes d'azote et aux gaz interférents	129
IV.4.1 Influence de la température sur la réponse du capteur en présence d'un mélange de NO et NO ₂	130
IV.4.2 Influence du rapport NO/NO ₂ sur la réponse électrique du capteur.....	131
IV.4.3 Interférence de CO	132
IV.4.4 Réponse du capteur aux hydrocarbures	133
IV.4.5 Réponse du capteur à l'hydrogène	140
IV.4.6 Réponse du capteur au NH ₃	140
IV.5 Minimalisation de la perte de réponse vis-à-vis des NO _x	142
IV.5.1 Catalyseur déporté en amont du capteur	145
IV.6 Discussion de l'effet du filtre catalytique sur la réponse du capteur	149
Conclusions.....	152
Références.....	153

IV.1 Amélioration de la sélectivité par application d'une couche catalytique

L'utilisation d'un filtre dans le but d'éliminer des interférences gazeuses et d'augmenter la sélectivité vis-à-vis du gaz ciblé est un procédé assez bien connu [1], [2]. Cette méthode a été introduite entre autres par Okamoto en 1980 sur un capteur CO à base de YSZ dont une des deux électrodes de platine est recouverte avec un catalyseur d'oxydation [3]. En 1986, Logothetis et al ont également employé un filtre catalytique afin de réduire des interférences au cours de la détection de méthane [4]. Dans ce cas, un catalyseur en platine a été placé devant un capteur à base d'oxyde d'étain sans contact physique. Le concept de dépôt direct sur les éléments sensibles a été réalisé par Feng et al [5] par la technique sol-gel pour la détection de H_2 . Le fonctionnement d'un tel filtre peut être classé en deux catégories, soit physique, soit chimique.

Dans le premier cas, le filtre est constitué d'un film poreux ou d'une membrane et sert à la séparation physique des gaz sur la base d'une différence d'adsorption en fonction de la taille des pores et des espèces gazeuses. Un bon exemple est celui des zéolithes [6].

Dans le cas des filtres chimiques, deux catégories se distinguent entre les filtres réactifs et les filtres catalytiques [7]. Les filtres réactifs participent d'une façon directe à la réaction et seront consommés dans le temps. Un exemple est l'utilisation d'indigo pour la détection de NO_2 dans l'air [8]. Les filtres catalytiques, par contraste, ne participent qu'indirectement aux réactions avec les gaz et ne seront pas consommés avec le temps (définition même d'un catalyseur). L'exemple typique est l'utilisation d'un catalyseur en platine pour l'oxydation de CO dans un capteur de NO_x [9].

Dans notre étude, nous allons nous intéresser surtout aux filtres chimiques du type catalytique qui sont directement déposés sur les éléments sensibles. Plusieurs méthodes sont possibles pour le dépôt d'un filtre. Généralement, la distinction est faite entre des couches minces et des couches épaisses. Les couches minces, qui ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre jusqu'à quelques micromètres, contiennent souvent un métal précieux, comme le rhodium [10] et sont déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cependant, même si cette technique permet de déposer une couche bien contrôlée d'un métal pur, certains problèmes, comme la stabilité à long terme et la reproductibilité limitent son application. En ce qui concerne les couches catalytiques épaisses ($> 10 \mu m$), la technique de sérigraphie, déjà décrite

dans la section II.1.1, est une méthode bien adaptée [11]. L'utilisation de la méthode sol-gel est également possible [12]. Comme nous travaillons dans notre développement du capteur monochambre surtout avec la technique de sérigraphie, il semble être plus judicieux de rester sur cette méthode pour le dépôt du filtre.

Pour la détection des NO_x , plusieurs efforts ont été faits pour développer un filtre catalytique efficace pour permettre une détection sélective et sensible aux NO_x [13], [14], [15]. La solution qui semble être la plus étudiée à ce jour est décrite dans le brevet du groupe du Prof. Dutta et al [16]. Dans ce brevet, trois électrodes de platine, fabriquées à partir de fils de platine attachés au support en YSZ avec une petite quantité d'une encre de Pt, sont déposées sur une pastille en YSZ. Une couche catalytique de $\sim 50 \mu\text{m}$ de PtY (zéolithe imprégnée de Pt) est déposée sur les éléments sensibles (Figure IV -1). En appliquant une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, un courant est mesuré entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode auxiliaire (contre-électrode notée CE sur la figure IV-1).

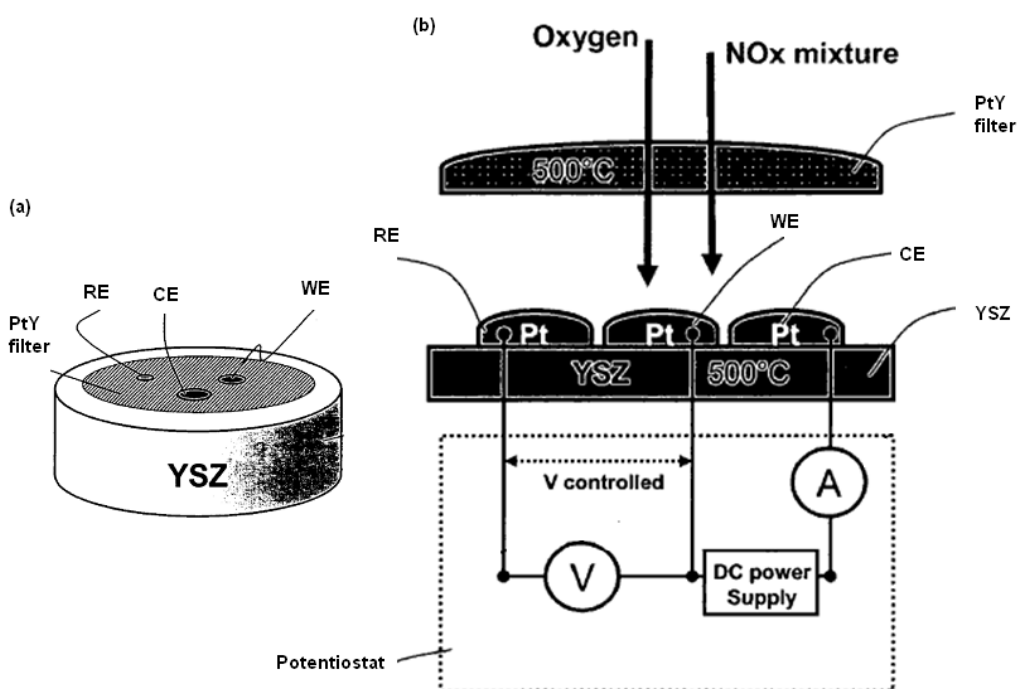


Figure IV - 1: (a) Schéma du capteur NO_x développé par Dutta et al. (b) Principe de la mesure [16].

Avec ce dispositif, deux buts peuvent être atteints : Premièrement, l'oxydation des gaz réducteurs interférents, notamment CO , NH_3 et des hydrocarbures légers, en CO_2 , N_2 et H_2O . Le capteur NO_x est insensible à ces trois gaz. Deuxièmement, le rapport NO/NO_2 est amené à

l'équilibre thermodynamique afin qu'il ne dépende que de la température de fonctionnement du capteur, plus précisément du filtre, qui peut être maîtrisée.

Sur cette base, notre objectif est de développer un filtre qui est autant, voir plus, performant pour atteindre les buts mentionnés ci-dessus. Cependant, nous voulons partir d'un filtre qui est, par rapport à PtY, plus simple à maîtriser dans sa formulation et plus adapté pour un dépôt par la sérigraphie afin de faciliter l'industrialisation. En plus, il est nécessaire d'évaluer la stabilité du filtre face aux gaz réactifs à la température de fonctionnement du capteur en présence d'eau et d'oxygène.

IV.2 Couches actives à base de platine

L'oxydation de CO et d'autres interférents et la mise à l'équilibre des NO_x nécessitent un catalyseur assez performant. Dans la littérature un bon candidat, assez souvent reporté pour atteindre cet objectif est le platine [16], [17]. Dans la suite, nous allons discuter la possibilité d'élaborer une couche catalytique soit à partir d'un catalyseur commercial soit à partir d'un catalyseur préparé au laboratoire par la technique d'imprégnation par voie humide.

IV.2.1 Poudres commerciales

L'avantage d'utiliser un produit commercial réside dans la possibilité d'éliminer des erreurs liées à la préparation et par conséquent d'assurer une bonne reproductibilité. La poudre commerciale qui a été finalement retenue est une poudre de la société « Merck » qui contient 5 % en masse de platine dispersé sur une alumine gamma.

IV.2.1.1 Préparation

En élaborant une encre à partir de cette poudre, nous sommes tombés sur deux problèmes de mise en forme. D'abord, par la méthode de granulométrie laser, il a été constaté que le diamètre moyen (d_{50}) des agglomérats de cette poudre est de 65 μm (Figure IV - 2). Or,

pour assurer un bon dépôt avec la technologie sérigraphie, il faut une taille moyenne autour de $1\ \mu\text{m}$ (comme décrit dans chapitre II.1.1). Ce problème a été résolu à l'aide d'un broyage en voie humide dans l'éthanol dans un broyeur planétaire (Retsch, modèle PM400) composé de jarres et de billes en alumine (condition de travail : 200 tours, 8 heures, 30 minutes dans chaque direction). Avec cette méthode, il a été possible de réduire le d_{50} de la poudre jusqu'à $1\ \mu\text{m}$.

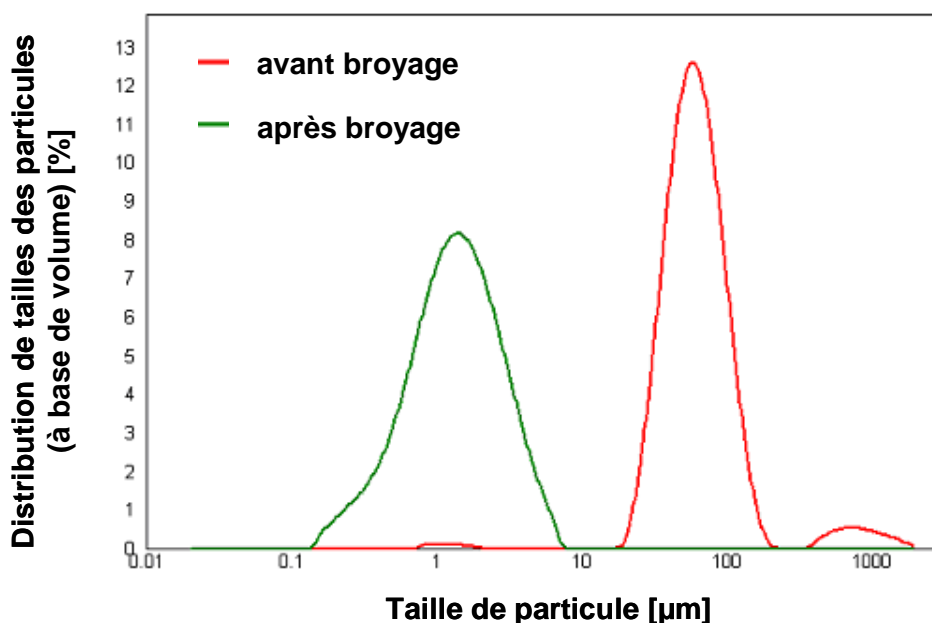


Figure IV - 2: Granulométrie d'une poudre de 5 % en masse de platine dispersé sur un support en alumine gamma (Merck) avant et après le broyage.

Le deuxième problème est lié au mauvais accrochage du filtre élaboré à partir de la poudre de catalyseur commercial (Merck) sur le capteur, probablement dû à la grande surface spécifique ($188\ \text{m}^2/\text{g}$) du support en alumine gamma, car il est observé que les poudres avec une grande surface spécifique tendent plus à s'agglomérer au cours de l'élaboration de l'encre. En plus, une quantité beaucoup plus importante de solvant est nécessaire pour assurer la fluidité de l'encre par rapport à une poudre de faible surface spécifique. Par conséquent, l'encre fabriquée a des caractéristiques (en particulier de viscosité) non optimales pour la sérigraphie, et a plus de difficulté à traverser le masque de sérigraphie, ce qui conduit à un dépôt non uniforme. Le mauvais accrochage résultant ne permet aucune manipulation du capteur. Pour résoudre ce problème, l'idée a été de mélanger cette poudre (Merck) avec une poudre d'alumine alpha (Alfa Asear), qui est déjà utilisée pour élaborer le filtre passif mentionné dans la section III .1.1 et qui possède une surface spécifique beaucoup plus petite ($10\ \text{m}^2/\text{g}$). Le filtre résultat est appelé FM1. D'autres additifs, notamment, du carbonate de baryum et du verre ont été également testés (Tableau IV - 1) pour faciliter l'adhésion. Mis à part le filtre FM2 qui contient seulement la

poudre Merck d'alumine imprégnée de 5% massique de Pt, les autres filtres FM1, FM3 et FM4 présentent, à première vue (manipulation possible du capteur), un accrochage suffisant pour une application industrielle.

Tableau IV - 1: Caractéristiques des filtres préparés à partir de la poudre de catalyseur commercial (Merck).

Appellation	% massique de la poudre d'alumine γ imprégnée de 5 % en masse de Pt (Merck)	% massique Pt	Additif	Accrochage (après 1 recuit d'une heure à 850°C)
FM1	33	1,7	67 wt.% alumine α	moyen
FM2	100	5	-	pas d'accrochage
FM3	30	1,5	60 wt.% alumine α 10 wt.% carbonate de baryum	bon
FM4	30	1,5	60 wt.% alumine α 10 wt.% de verre (poudre)	très bon

IV.2.1.2 Evaluation des performances catalytiques

Nous avons évalué la réponse des capteurs avec un filtre FM1, FM3 ou FM4. Le filtre FM2 n'a pas pu être testé à cause de son mauvais accrochage. Dans un test standard, les capteurs sont soumis successivement à 300 ppm CO, 100 ppm NO₂ et 100 ppm NO à 450 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O (Figure IV - 3).

Malgré des quantités proches en platine, les réponses du capteur varient beaucoup en fonction de la nature du filtre. Les additifs affectent significativement l'efficacité catalytique du platine pour l'oxydation de monoxyde de carbone. En effet, seul le capteur FM1 ne présente aucune réponse à CO ce qui signifie que le filtre a réussi à l'oxyder en totalité en CO₂. Dans le cas de FM3 et FM4, le capteur répond au CO avec une sensibilité de +40 à +50 mV, ce qui représente une réponse aussi élevée (en valeur absolue) que celle à NO₂.

En ce qui concerne la mise à l'équilibre thermodynamique de NO/NO₂, le capteur FM1 montre un comportement assez prometteur. En effet, une réponse dans le même sens et de la même amplitude est observée pour 100 ppm de NO₂ et 100 ppm de NO. A 450 °C, le rapport à l'équilibre thermodynamique entre NO/NO₂ est proche de 1,6 : la réponse est négative, car le

capteur est plus sensible à NO_2 qu'à NO . La FEM dépend donc seulement de la température qui impose le rapport NO/NO_2 à l'équilibre, et pas des concentrations initiales en NO ou NO_2 pour une concentration totale de NO_x fixée.

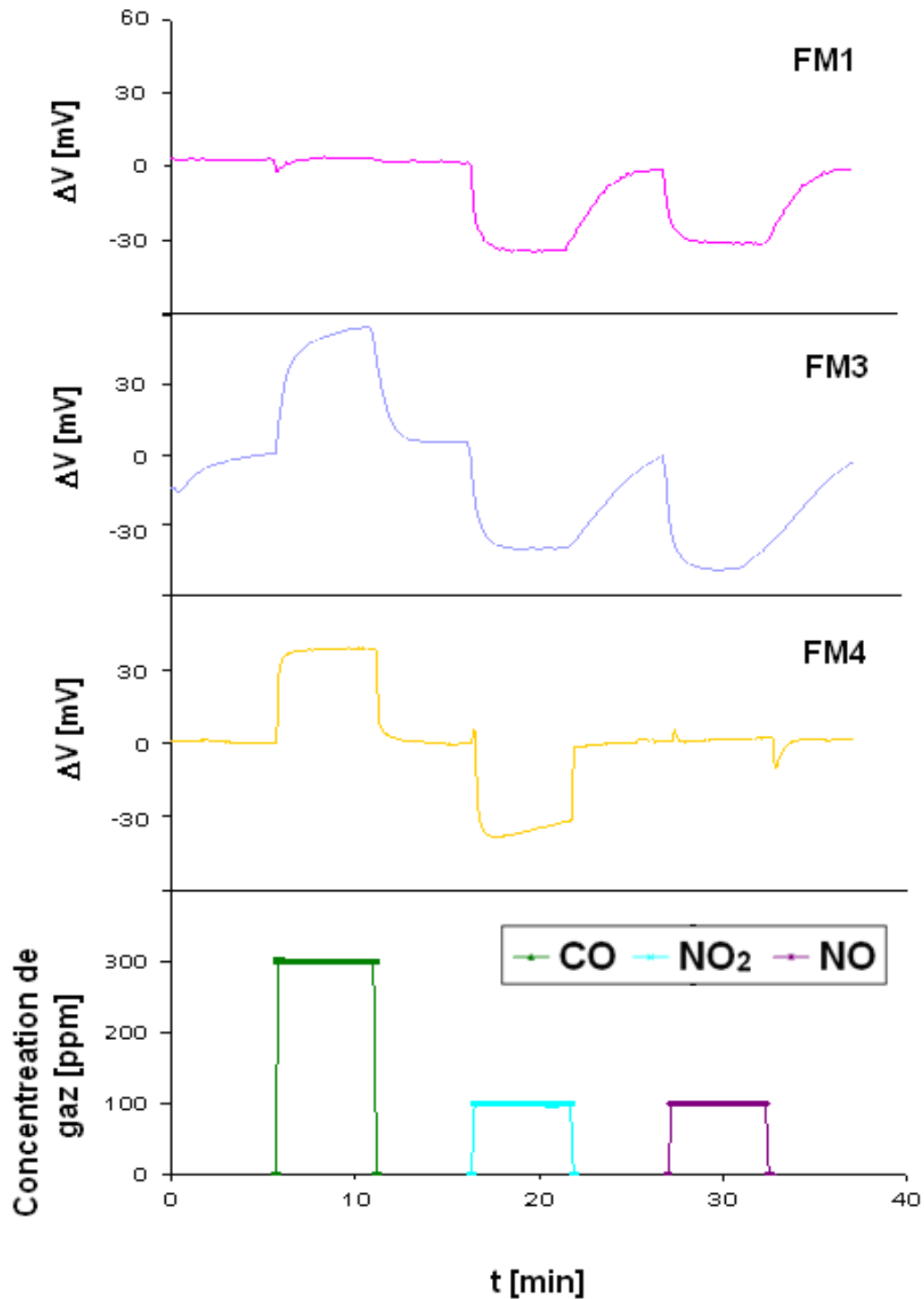


Figure IV - 3: La réponse électrique du capteur équipé de différentes couches catalytiques (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO , 100 ppm de NO , 100 ppm de NO_2 , toujours en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T : 450 °C).

IV.2.2 Poudres imprégnées

Malgré les avantages mentionnés dans la section précédente, l'utilisation d'une poudre commerciale n'est pas favorable dans tous les cas. Pour une application industrielle, il peut être gênant d'être dépendant d'un produit dont on ne maîtrise pas la fabrication. Dans le cadre de l'étude, il était aussi intéressant de bien suivre le procédé de la préparation du catalyseur pour mieux comprendre les propriétés catalytiques liées au mode de synthèse.

IV.2.2.1 Choix du support

Afin d'avoir un catalyseur efficace pour oxyder les gaz réducteurs et surtout pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction d'oxydation de NO en NO₂, le choix du support est essentiel. Dans une étude qui a été réalisée par l'équipe de P. Vernoux, l'impact de la nature du support sur les propriétés catalytiques du Pt pour l'oxydation de NO est décrite [17].

La figure IV - 4 montre les performances catalytiques pour la conversion de NO en NO₂ du Pt déposé sur sept supports différents, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, YSZ et Al₂O₃-SiO₂, qui sont chargés chacun avec 1 % en masse de platine. La forme de la courbe de conversion est similaire quelle que soit la nature du support. La variation de la conversion de NO en NO₂ avec la température passe par un maximum puis diminue. En effet, la production de NO₂ est thermodynamique défavorisée à haute température. Cependant la conversion maximale de NO dépend fortement du support. En comparant avec la courbe de conversion prédite par l'équilibre thermodynamique, à basse température aucun des échantillons testés ne peut atteindre la conversion théorique. Cependant, en augmentant la température tous les catalyseurs testés s'approchent de la courbe théorique et la rejoignent à partir de 420 °C. La gamme de température dans laquelle les meilleures performances électriques de nos capteurs monochambres sont observées se situe entre 400 °C et 500 °C. Excepté les catalyseurs à base de TiO₂, ZrO₂ et YSZ, tous les autres possèdent une activité catalytique suffisante pour assurer un bon fonctionnement dès 400 °C. Pour cette raison, nous avons retenu SiO₂, Al₂O₃ et CeO₂ en tant que candidats comme matériaux supports.

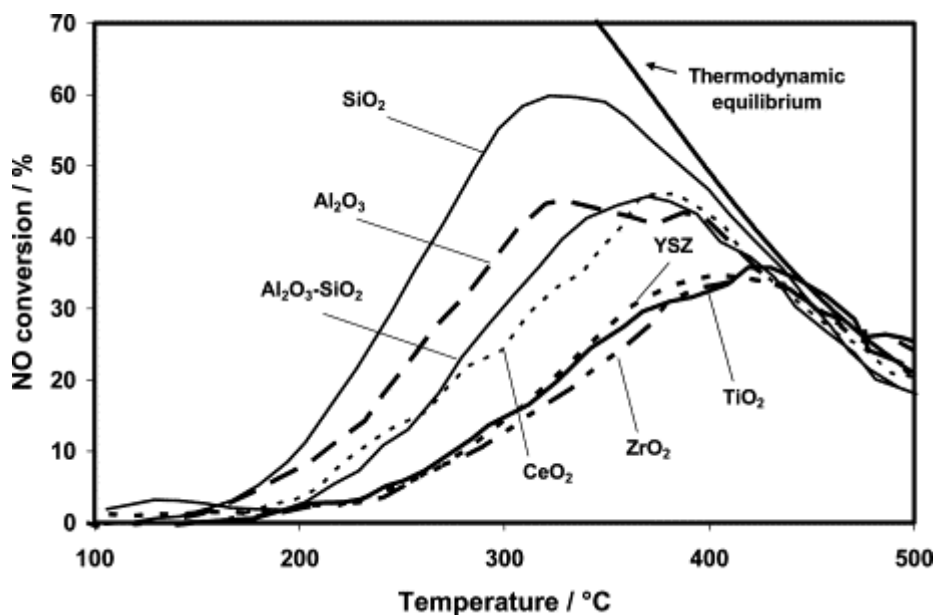


Figure IV - 4: Variations de la conversion de NO en NO₂ avec la température. Catalyseurs étudiés: 1 w.t.% Pt dispersé dans SiO₂, γ-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, ZrO₂, TiO₂, CeO₂ [17].

Le tableau IV - 2 récapitule l'ensemble des poudres céramiques qui ont été testées pour un emploi possible comme support et leurs propriétés respectives. Une grande majorité des poudres a été fournie par la société Rhodia dans le cadre du projet REDNO_x. Ces poudres sont spécifiquement adaptées pour notre application. De plus, une zéolithe du type ferrierite a été choisie, car un comportement favorable pour la conversion des NO_x lui est attribué dans la littérature [19]. En plus de son rôle de support catalytique, un critère important pour sélectionner la poudre céramique appropriée pour la couche catalytique du capteur est sa facilité de mise en œuvre par sérigraphie et son bon accrochage sur les éléments sensibles du capteur. Cet accrochage dépend de la nature du filtre (nature chimique et la taille de la poudre), de la formulation de l'encre et de la température du recuit.

Comme remarqué auparavant, il est nécessaire que la poudre de départ présente une granulométrie moyenne (d_{50}) autour de 1 μm et une petite surface spécifique pour obtenir un dépôt homogène et adhérent. Pour cette raison, toutes les poudres qui avaient une granulométrie moyenne plus grande que 10 μm ont été soumises à un broyage en voie humide dans l'éthanol à l'aide d'un broyeur planétaire (condition de travail : 200 tours, 6 heures, 30 minutes dans chaque direction).

Une encre de sérigraphie a été élaborée à partir de chaque poudre broyée en variant le pourcentage du liant entre 25-35 % massique. Cette encre a été déposée sur la partie sensible du capteur en lieu et place de la couche protectrice en alumine décrite dans le chapitre II.1.1.6. Le

recuit de la couche catalytique a été effectué entre 600 °C et 850 °C. Pour pouvoir porter un jugement sur l'accrochage du filtre sur le capteur, un test dit du « scotch » a été systématiquement réalisé. Un ruban adhésif est collé sur la partie filtre et retiré dans un mouvement rapide. Selon la quantité de dépôt enlevé, on juge si le filtre accroche bien ou pas sur le support. Ainsi pour un bon dépôt, le scotch ne retire pas de poudre. Un accrochage « moyen » est jugé quand une couche de poudre très fine reste sur le scotch et un accrochage est mauvais quand presque tout le filtre se retrouve sur le scotch. La figure IV - 5 montre à titre d'exemple les rubans adhésifs décollés de filtres présentant un accrochage bon, moyen puis mauvais.

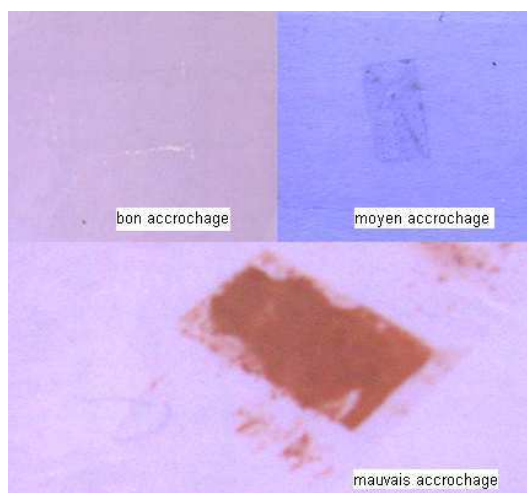


Figure IV - 5: Photographies de rubans adhésifs décollés de la surface de capteurs suivant le test dit du « scotch ».

En même temps, des observations faites par microscopie électronique à balayage sur la surface du filtre peuvent révéler des informations complémentaires sur la structure de la surface, en particulier sur la fissuration. Par exemple, la Figure IV - 6 compare un exemple pour un filtre fissuré (cerine recuite à 850 °C) et une couche protectrice en alumine qui est homogène et non fissurée.

Un récapitulatif des essais représentatifs réalisés sur l'accrochage des poudres céramiques mentionnées ci-dessous est donné dans Tableau IV - 2. Il semble que les poudres d'alumine et de zéolithe aient besoin d'une haute température de recuit pour obtenir un bon accrochage tandis que la cérine devient trop dense dès 700 °C et risque de fissurer à plus haute température. Pour la suite de l'étude, tous les filtres avec un accrochage bon ou moyen ont été retenus.

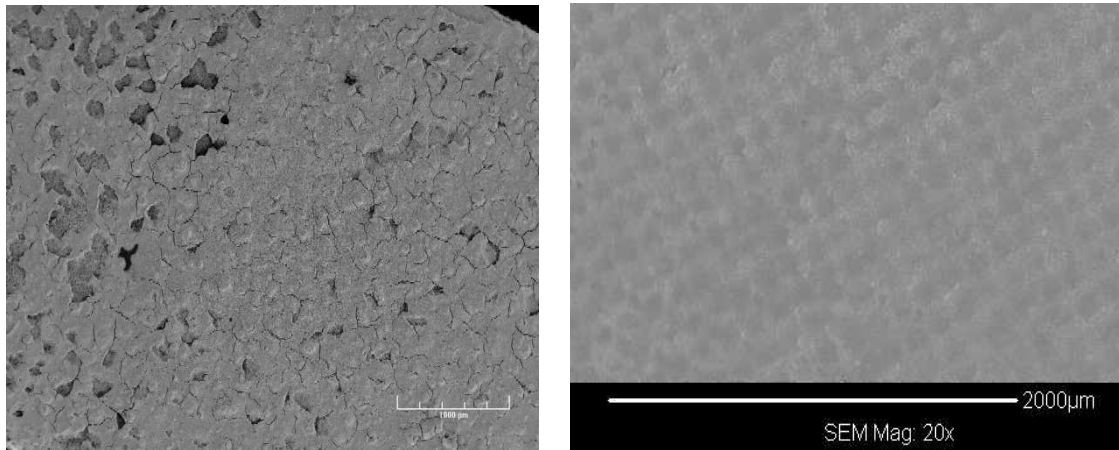


Figure IV - 6: Photographies de Microscope électronique à balayage. A gauche: couche de CeO_2 (Rhodia MSE4) recuite à 850°C (agrandissement $\times 25$), à droite: couche d'alumine alpha (Alfa Aesar) recuite à 850°C (agrandissement $\times 20$).

Dans plusieurs tests, il a été observé qu'en général la réponse d'un capteur équipé d'un filtre céramique est plus stable que celle d'un capteur sans filtre. La perte de sensibilité dans la majorité des cas des capteurs équipés d'un filtre est plutôt négligeable. Une exception est la zéolithe, probablement à cause de son activité catalytique. Un exemple de variation de la réponse d'un capteur en fonction de la nature du filtre en présence de différentes concentrations de CO est présenté sur la (Figure IV - 7).

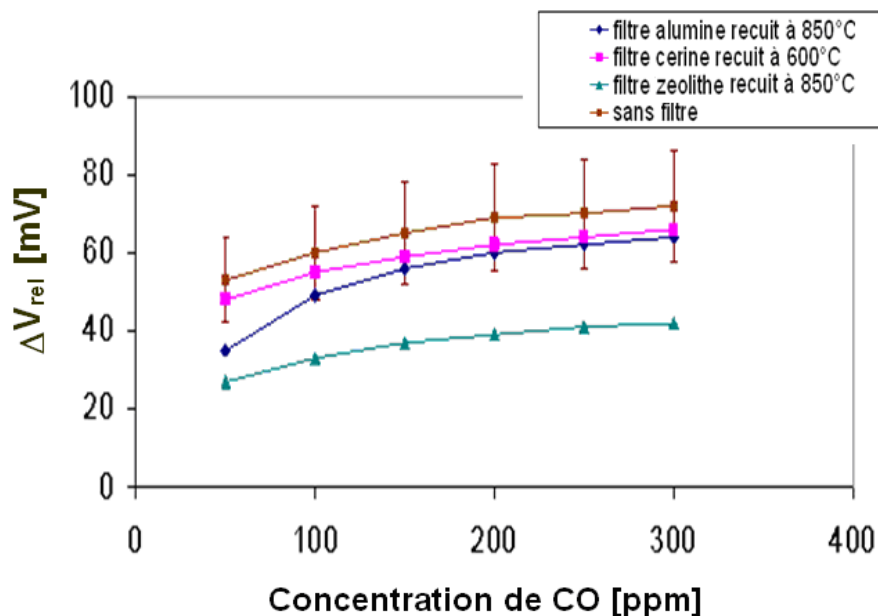


Figure IV - 7 : Variations de la réponse d'un capteur en fonction de la nature du filtre (Atmosphère de mesure: 50-300 ppm de CO, toujours en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T: 450°C).

Tableau IV - 2 : Essais représentatifs d'accrochage des poudres céramiques sur un capteur Pt/YSZ/Au.

	Composition	Surface spécifique [m ² /g]	d ₅₀ [μm]	d ₅₀ après broyage [μm]	% massique de liant	Température du recuit [°C]	Accrochage
MSE 1 (Rhodia)	La ₂ O ₃ (4,1 %) Al ₂ O ₃ (95,6 %)	190	22	3	35	1 heure à 850 °C	moyen
MSE 2 (Rhodia)	CeO ₂	95,7	4,84	non broyé	35	1 heure à 600 °C	aucun
						2 heures à 650 °C	aucun
						4 heures à 700 °C	mauvais
						1 heure à 850 °C	mauvais
						5 heures à 850 °C	mauvais
					25	1 heure à 600 °C	moyen
						2 heures à 650 °C	moyen
						4 heures à 700 °C	mauvais
MSE 3 (Rhodia)	La ₂ O ₃ (5 %) CeO ₂ (89,7 %) Pr ₆ O ₁ (5 %)	184,5	4,7	non broyé	35	1 heure à 700 °C	aucun
						1 heures à 850 °C	aucun
						1 heure à 850 °C	aucun
MSE 4 (Rhodia)	CeO ₂ (79 %) ZrO ₂ (21 %)	90	22	broyé mais granulométrie non mesurée	35	1 heure à 850°C	mauvais
MI130 EZ (Rhodia)	Al ₂ O ₃ (65 %) SiO ₂ (35 %)	-	130	broyé mais granulométrie non mesurée	-	1 heure à 850 °C	moyen
Zeolithe (Zeolyst)	ferrierite	200		non broyé	35	1 heure à 850 °C	bon
Alumine (Alfa Aesar)	Al ₂ O ₃	10	2-5	non broyé	35	1 heure à 850°C	bon

Pour un même type de capteur, les écarts de reproductibilité entre les différents lots (= différents dépôts par sérigraphie) que ce soient différents éléments sensibles ou différents filtres peuvent atteindre 20 % sur la sensibilité. En fait, une petite variation dans la composition de l'encre utilisée pour les électrodes sensibles conduit souvent à un changement non négligeable de la réponse du capteur. Cependant pour la recherche de base dans le laboratoire, la reproductibilité des valeurs absolues des réponses n'est pas un critère de toute première importance si le comportement qualitatif de la réponse des capteurs est lui reproductible.

Ainsi, les filtres à base d'alumine et de cérine montrent une diminution de sensibilité par rapport au capteur sans filtre. Néanmoins, cet écart n'est pas très significatif, car il rentre dans la marge d'erreur liée à la reproductibilité des électrodes sensibles. Cependant, pour le filtre à base de zéolithe, la perte de sensibilité n'est pas négligeable (environ 50 % de la valeur moyenne). Cette perte vient probablement d'une légère activité catalytique du fer dans la zéolithe qui doit convertir une partie du CO en CO₂. La zéolithe n'a pas été retenue dans la poursuite de l'étude, car de plus, sa mise en forme en encre est difficile à maîtriser et une diminution de la réponse à NO a aussi été remarquée.

IV.2.2.2 Imprégnation du platine

Pour préparer des catalyseurs, nous avons opté pour la méthode d'imprégnation par voie humide. Le précurseur de platine, utilisé dans notre procédé, commercialisé par la société Alfa Aesar®, est le nitrite diamine de platine (NH₃)₂Pt(NO₂)₂ avec un pourcentage en masse de platine de 1,7 %.

La préparation est relativement simple. La quantité du précurseur calculée pour obtenir le pourcentage de platine visé est mélangée avec de la poudre céramique, le tout étant mis en suspension dans l'eau dans un ballon. Le mélange est agité à 70 °C pendant 120 minutes dans un évaporateur rotatif, l'eau étant évaporée sous vide. Pour l'élimination complète de l'eau, les catalyseurs sont séchés dans une étuve pendant 15 heures à 120 °C. L'étape finale de la préparation est la calcination. Le dispositif expérimental (Figure IV - 8) permet de choisir une calcination dans une atmosphère neutre (He, N₂), oxydante (air) ou réductrice (H₂). La vitesse de montée en température est maintenue entre 2-5 °C/min jusqu'à 500 °C avec un palier de 2 heures. La vitesse de descente est égale à la vitesse de montée. Les catalyseurs sont d'abord

calcinés sous air à 500 °C pendant 1 heure afin de décomposer le précurseur et ensuite réduits sous hydrogène à nouveau pendant 1 heure à 500 °C afin d'obtenir le platine à l'état métallique.

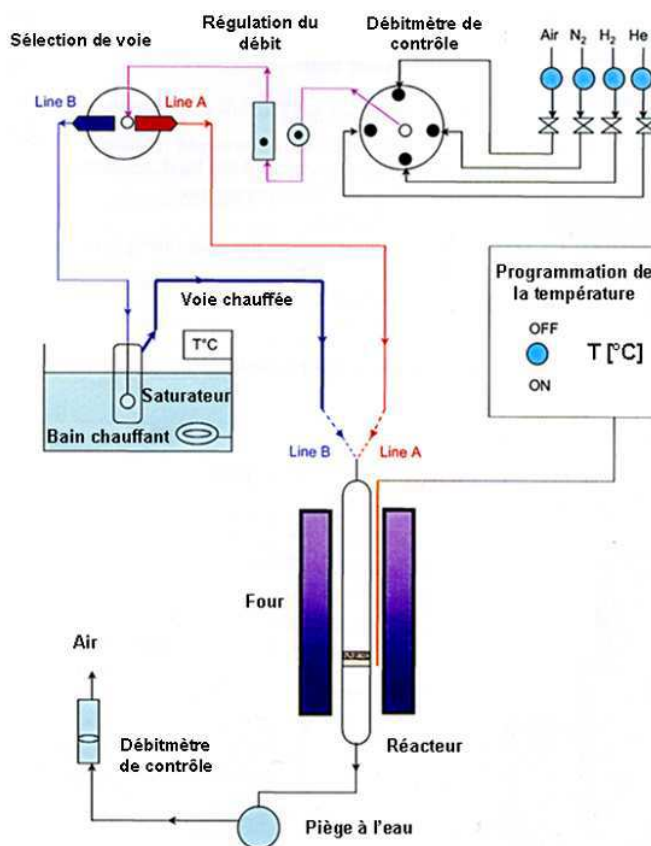


Figure IV - 8: Banc utilisé pour la calcination des catalyseurs.

IV.2.2.3 Influence de la teneur en platine sur les performances catalytiques

Dans la perspective de l'industrialisation du capteur, le coût de production joue un rôle important, ainsi l'optimisation du pourcentage du métal noble (platine dans ce cas), qui est coûteux, est indispensable.

Une première approche dans cette direction est faite en comparant la performance d'un capteur avec un filtre composé d'alumine α (Alfa Aesar) imprégné avec 1 % en masse de platine avec celle d'un filtre contenant de l'alumine α imprégnée de 3 % en masse de platine. La figure IV - 9 montre un test effectué à 450 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O. Les deux

capteurs sont soumis successivement à CO, NO₂ et NO dans une gamme de concentration allant de 50 à 300 ppm.

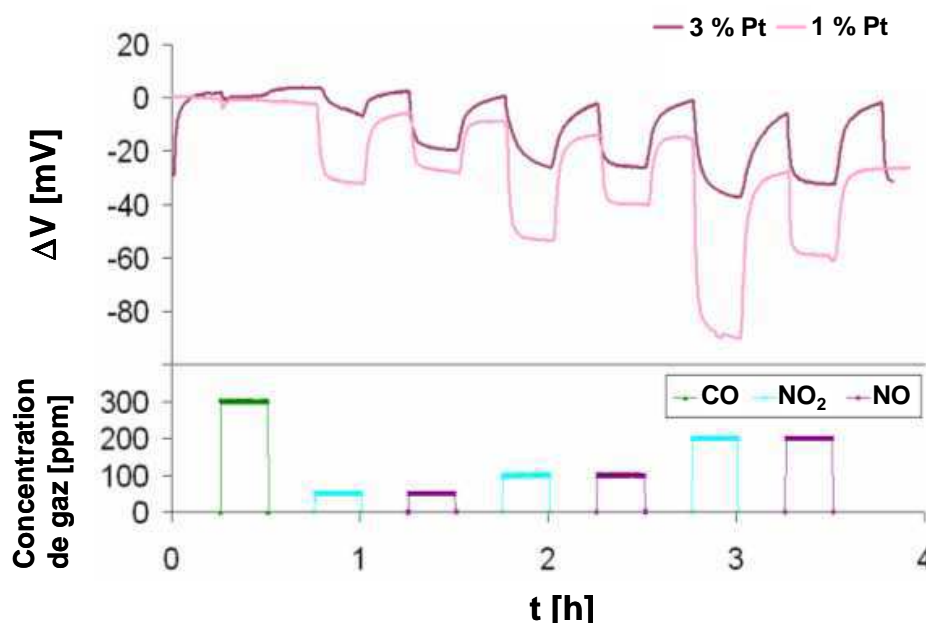


Figure IV - 9: Comparaison de la réponse d'un capteur équipé d'un filtre contenant 1 % et 3 % en masse de Pt (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 50-200 ppm de NO, 50-200 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C).

En ce qui concerne le monoxyde de carbone, aucune réponse significative n'est observée pour les deux capteurs. Par conséquent, il est possible de déduire que 1 % de platine dispersé sur l'alumine est déjà suffisant pour oxyder la totalité de CO à 450 °C.

Cependant, il est à noter que pour les deux capteurs, l'équilibre de la réaction d'oxydation de NO en NO₂ n'est que rarement atteint. En effet, à 450 °C, en présence de 12 % d'oxygène, la conversion à l'équilibre thermodynamique de NO en NO₂ est proche de 38 % (Figure III-17). Par conséquent, que le capteur soit exposé à 100 ppm de NO ou 100 ppm de NO₂, après le passage du filtre, l'atmosphère gazeuse en contact avec les électrodes sensibles doit être la même, si le filtre catalytique est efficace. Ainsi, la réponse du capteur exposé à 100 ppm de NO ou à 100 ppm de NO₂ dans l'oxygène doit être la même. Les deux capteurs répondent négativement quelle que soit la concentration en NO ou NO₂. Par conséquent, les capteurs sont plus sensibles à NO₂ qu'à NO dans le cas de co-présence de ces deux gaz. Ils répondent en fonction du rapport NO/NO₂ proche des électrodes sensibles. Dans le cas de 1 % de platine, la réponse du capteur est toujours plus négative en présence de NO₂ que de NO. Par conséquent, l'équilibre thermodynamique n'est probablement pas atteint. Quand le pourcentage de platine est augmenté à 3 %, l'arrivée à l'équilibre thermodynamique semble dépendre de la concentration du gaz. La

même réponse est obtenue pour 100 ppm de NO et 100 ppm de NO₂, ce qui signifie que l'équilibre est atteint. Pourtant pour 50 ppm nous avons observé que le capteur est plus sensible à NO qu'à NO₂, le phénomène inverse est observé à 200 ppm.

IV.2.2.4 Influence du support sur les performances catalytiques du platine

Après avoir étudié l'influence du pourcentage de platine, nous nous intéressons au rôle du support sur les performances catalytiques. Le comportement électrique d'un capteur équipé d'un filtre catalytique à base d'alumine α imprégnée de platine a été évalué dans le paragraphe précédent. Dans ce paragraphe, nous allons étudier les deux autres supports fournis par Rhodia, à savoir MSE1 (4,1 % La₂O₃ et 95,6 % Al₂O₃) et MSE2 (CeO₂).

Pour cela, les poudres MSE1 et MSE2 sont chacune imprégnées avec 3 % en masse de platine. Le recuit du filtre MSE1 est réalisé à 850 °C pendant 1 heure tandis que le filtre MSE2 est calciné à 650 °C pendant deux heures. La température basse du recuit a favorisé le meilleur accrochage de MSE2. Les capteurs avec un tel filtre sont soumis à plusieurs concentrations de CO, NO et NO₂ à 450 °C en présence de 12% d'oxygène et 2 % de H₂O (Figure IV - 10).

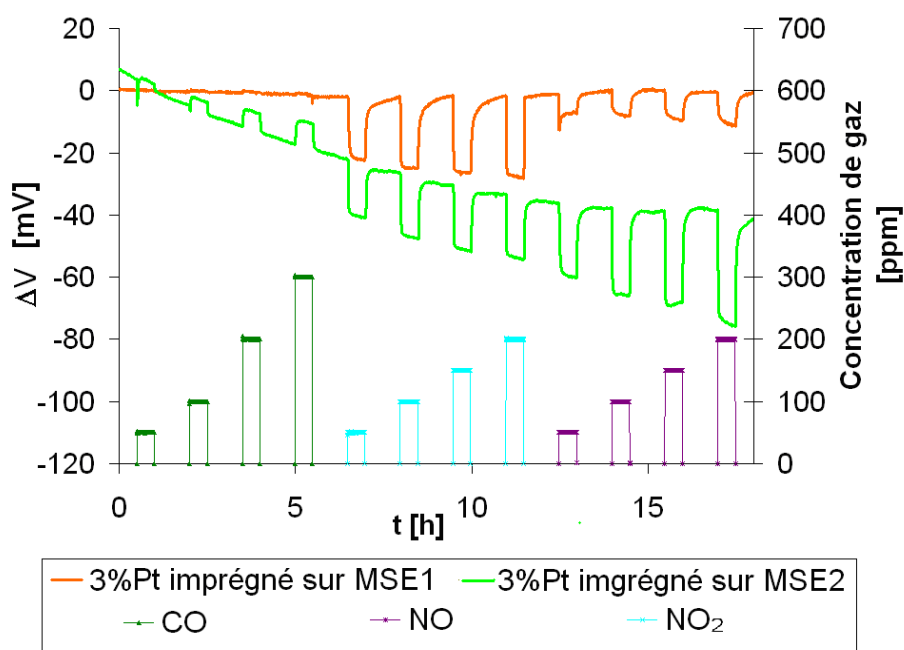


Figure IV - 10: Comparaison de la performance d'un capteur MSE1 et MSE2 (Atmosphère de mesure: 50-300 ppm de CO, 50-200 ppm de NO, 50-200 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C).

L'observation de la réponse électrique montre que le capteur MSE1 arrive bien à supprimer l'inférence au CO (Figure IV - 10). Au Contraire, le capteur MSE2 présente une réponse au CO assez significative. Il est supposé que cette réponse est plutôt liée à la morphologie du filtre qu'à la capacité à oxyder le monoxyde de carbone. Autrement dit, quand le filtre présente des microfissures ou des petits trous, il est possible pour les gaz de passer à travers le filtre sans être oxydés. Il est aussi à noter dans ce contexte que la dispersion du platine sur le support joue un rôle important en terme d'efficacité catalytique. Si, pendant l'imprégnation, les particules de platine ne se dispersent pas d'une façon homogène, cela peut conduire à un défaut de platine dans certaines parties du filtre et ainsi réduire les performances catalytiques.

En ce qui concerne la réponse du capteur à NO et NO₂, le capteur MSE1 est plus sensible à NO₂ tandis que le capteur MSE2 montre le comportement inverse. Les deux catalyseurs semblent n'être que partiellement efficace et l'équilibre thermodynamique n'est donc pas atteint.

En plus il est observé que la ligne de base du capteur MSE2 dérive fortement avec le temps. Ce problème de stabilité de la ligne de base a été déjà débordé dans le chapitre 2 (II.1.4). Pour assurer une bonne stabilité de la ligne de base, il faut laisser stabiliser la réponse du capteur pendant plusieurs semaines à température sous gaz. Dans notre cas, le temps de stabilisation pour chaque capteur a été fixé, comme précisé auparavant, à 6 heures à 450 °C (voir section II.1.4). En ajoutant que la température de recuit du filtre a été basse (650°C), cette dérive est compréhensible. En ce qui concerne la sensibilité à NO₂, elle est dans la même gamme que les capteurs à base d'alumine imprégnée Pt.

Si ces derniers résultats sont comparés avec les données obtenus par des autres filtres (Tableau IV- 3), il est remarqué que la performance catalytique des filtres MSE1 et MSE2 imprégnés du 3 % en masse de platine est faible vis-à-vis de la conversion des NO_x. En plus, le filtre MSE2 imprégné du 3 % Pt ne parvient pas à oxyder la totalité de CO à une concentration de 300 ppm.

Parmi tous les filtres catalytiques que nous avons étudiés, les filtres avec les meilleures performances catalytiques et qui correspondent le mieux à nos attentes sont, d'après le tableau IV-3, le filtre à 3 % Pt imprégné sur l'alumine alpha et le filtre FM1. Comme le filtre FM1 est fabriqué à partir d'un catalyseur commercial (société Merck), sa formulation est plus simple à

maîtriser et assure une bonne reproductibilité. Pour ces raisons, ce filtre a été retenu pour des tests plus approfondis.

Tableau IV - 3 : Comparaison des réponses relatives des capteurs équipés de différents filtres à 450 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O.

	ΔV_{rel} pour 300 ppm de CO [mV]	ΔV_{rel} pour 100 ppm de NO [mV]	ΔV_{rel} pour 100 ppm de NO ₂ [mV]
sans filtre	60	45	-50
3 % Pt/MSE1	0	-7	-22
3 % Pt/MSE2	10	-28	-21
1 % Pt/alumine α	0	-26	-45
3 % Pt/alumine α	0	-25	-24
FM1	0	-31	-34
FM3	54	-47	-45
FM4	38	0	-35

IV.3 Etude de la désactivation des performances catalytiques de filtres catalytiques

Nous nous sommes intéressés par la suite à la stabilité du filtre catalytique FM1 au cours d'une exposition en continu aux gaz réactifs. Pour cela, un capteur FM1 dit « frais » c'est-à-dire jamais exposé aux polluants est d'abord soumis à 300 ppm de CO pendant 6 heures à 450 °C à un débit de 30 l/h en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O. Pendant toute la durée du test, la couche catalytique est restée active et arrive à oxyder la totalité du CO, ainsi aucune réponse électrique n'est observée. Dans la figure IV – 11 la première injection de CO a été effectuée après ce traitement. La couche catalytique est bien efficace en oxydant la totalité de CO; par conséquent le capteur ne répond pas au CO.

Cependant, quand le CO est injecté après une exposition continue de 2 heures sous 200 ppm de NO₂ dilué dans 12 % d'oxygène et 2 % de vapeur d'eau à 450 °C, une perte d'activité catalytique de la couche catalytique peut être observée (figure IV – 11). Ainsi, le capteur répond à nouveau au CO ($\Delta V_{rel} = 12$ mV). Cette réponse devient plus importante ($\Delta V_{rel} = 20$ mV) quand le capteur est à nouveau soumis à une exposition intermédiaire de NO₂ (200 ppm pendant 3 heures). En considérant que le capteur avec un filtre en alumine (sans imprégnation de Pt)

montre une réponse autour de $60 \text{ mV} \pm 15 \text{ mV}$ (Figure III -7), le filtre garde tout de même une activité catalytique, mais elle est fortement diminuée.

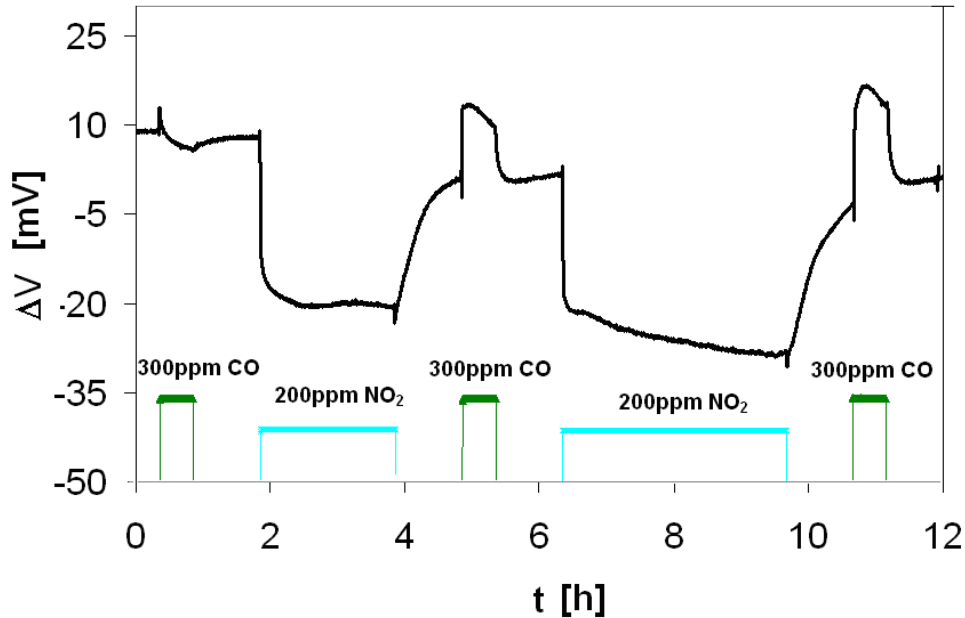


Figure IV - 11: Variations de la réponse du capteur équipé d'un filtre catalytique (FM1) avant et après une exposition à NO_2 (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 200 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

La désactivation démontrée dans ce test, en raison de la présence de NO_2 , est assez gênante pour une application dans l'échappement d'automobile, car le capteur est censé être efficace pendant plusieurs années. Dans la suite, nous allons donc étudier la cause de cette désactivation et proposer des solutions qui peuvent régler cet aspect problématique.

IV.3.1 Etude de la chimisorption de NO_2 à la surface du catalyseur Pt/alumine par la technique de désorption programmée en température (TPD)

Afin de comprendre le phénomène de désactivation de la couche catalytique et son origine, la technique de désorption programmée en température a été utilisée. Cette technique permet d'analyser la chimisorption de NO_2 sur un substrat.

Pour permettre un transfert des conclusions obtenues à partir des expériences de TPD effectuées sur des poudres aux capteurs réels, la préparation de l'échantillon est une étape cruciale. Celle-ci exige une formulation étudiée du catalyseur en poudre la plus proche possible de celle utilisée pour le filtre. Ainsi, la poudre du catalyseur FM1 a été calcinée de façon identique à l'encre de sérigraphie à 850 °C pendant 1 heure sous air. Une masse de 0,211 g de cette poudre a été placée dans un réacteur en forme U et chauffée à 450 °C sous air. Un prétraitement de l'échantillon est mis en place en l'exposant au mélange réactionnel contenant 300 ppm de NO₂ et 3,5 % d'oxygène dans l'hélium pendant 12 heures à 450 °C. Après ce traitement, la température est descendue jusqu'à la température ambiante sous ce mélange de gaz puis l'échantillon est, une fois arrivé à la température ambiante, placé sous hélium pendant 10 minutes pour enlever les traces de NO₂ et d'oxygène. La désorption des molécules adsorbées à 450 °C est suivie en chauffant l'échantillon sous hélium jusqu'à 650 °C avec une vitesse de 15 °C/min et un débit de 2,1 l/h. Avec un spectromètre de masse (INFICON), nous avons suivi les masses 30, 32 et 46 correspondant respectivement à NO, O₂ et NO₂.

Trois pics de désorption de la masse M/e=30 relative au monoxyde d'azote sont observés, les maximums de pics étant à 110°C, 380°C et 406°C (Figure IV - 12). La concentration de NO désorbé à basse température vers 100 °C s'élève à 11 µmol/g. Elle est présumée liée au NO adsorbé sur les particules de Pt [17]. Nous avons estimé la dispersion du Pt en supposant la stœchiométrie Pt/NO égale à 1. Celle-ci est égale à 13 % ce qui semble réaliste en considérant la haute température de calcination et le frittage des particules qui en résulte. La désorption du NO adsorbé sur le Pt se déroule sous He entre 100 et 150 °C. Par conséquent, il semble justifié de penser qu'à la température de travail de nos capteurs (T > 400 °C), la chimisorption du NO sur le Pt ne perturbe pas le fonctionnement du capteur.

Entre 200 et 450 °C, la désorption de NO consiste en deux pics qui se chevauchent (380 °C et 406 °C). Cette désorption est relativement importante de l'ordre de 88 µmol NO/g associée à une désorption de l'oxygène de 30 µmol/g. Le profil de désorption de l'oxygène (masse M/e=32) correspond bien à celui de NO. Par conséquent, la désorption de NO est accompagnée par un dégagement d'oxygène qui laisse supposer que les pics de désorption de NO entre 200 °C et 500 °C sont, au moins partiellement, liés à la décomposition de nitrates et/ou de nitrites formés à la surface du support en alumine. Toutefois, en considérant le rapport entre NO et O₂, nous avons pu en déduire qu'une autre partie provient de la désorption directe NO, probablement adsorbé sur le support. Le pourcentage de nitrates/nitrites est sans doute inférieur

à 60 %. Les nitrates et nitrites se décomposent sous He au cours de la désorption mais sont stables dans une atmosphère oxydante. Par conséquent, dans les conditions de fonctionnement de nos capteurs, il est probable que les nitrates et nitrites s'accumulent à la surface du catalyseur et finissent par empoisonner au moins une partie des sites actifs de Pt.

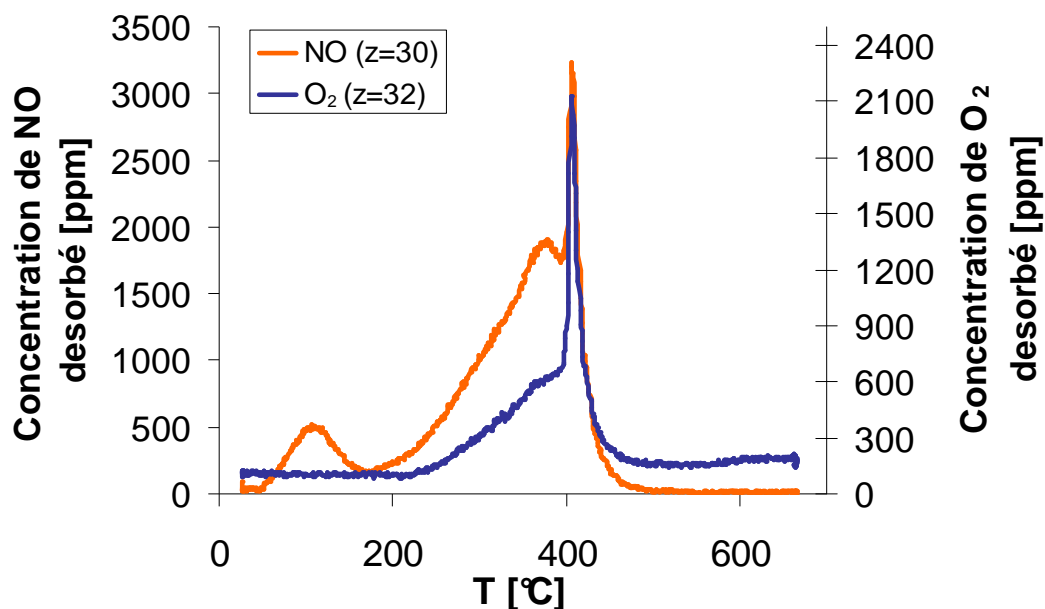


Figure IV - 12: Spectres de désorption en température programmée d'un catalyseur Pt/alumine (FM1)
 (Atmosphère de prétraitement: 300 ppm de NO₂ en présence de 3,5 % d'oxygène; T (prétraitement): 450 °C ; t (prétraitement): 12 h; Atmosphère de désorption: He; Débit de désorption: 2,1 l/h ; Montée en température: 15 °C/min).

Nous avons répété la même expérience avec la poudre commerciale d'alumine alpha (0,16 g) ne contenant pas de Pt. Le débit de désorption est fixé à 3 l/h au lieu de 2,1 l/h. La figure IV - 13 montre une désorption de NO correspondant à la décomposition de nitrates/nitrites entre 300 et 500 °C. La quantité de NO désorbée est de 28 µmol/g associée à une désorption d'oxygène de 11 µmol/g. Par contre, contrairement à l'adsorption en présence de platine, la forme du pic a changé. Ce résultat semble indiquer que la répartition nitrates/nitrites a changé. Ce qui est plus important est le fait que le pic à basse température a disparu. Cette observation confirme que le premier pic de désorption de NO dans la figure IV - 12 à 100 °C est effectivement lié au NO adsorbé sur le platine.

Pour bien vérifier que le pic de désorption d'oxygène est dû aux nitrates/nitrites, nous avons traité la poudre de FM1 pendant 12 heures sous 3 % d'oxygène dans l'hélium à 450 °C. La désorption thermique s'est déroulée comme dans les cas décrits précédemment. Dans la figure IV - 14, un pic de désorption d'oxygène est observé entre 300 °C et 700 °C qui représente

25 $\mu\text{mol/g}$. Cette teneur correspond à celle mesurée dans le cas où la même poudre est soumise à une exposition de NO_2/O_2 . Cependant, la désorption de l'oxygène est décalée vers les hautes températures. Par conséquent, les pics de désorption d'oxygène entre 200 °C et 450 °C observés sur la figure IV -12 peuvent être attribués aux nitrates ou nitrites.

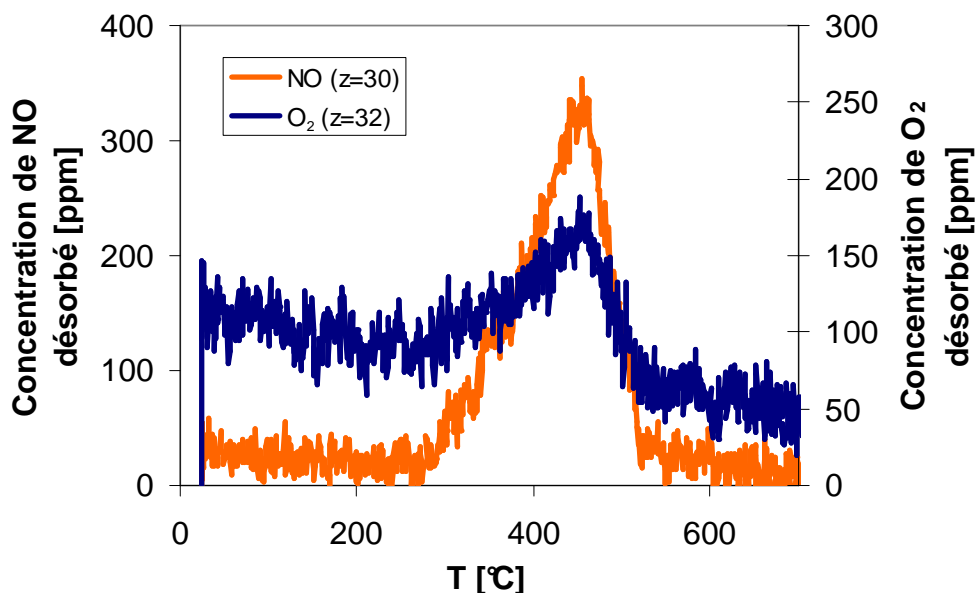


Figure IV - 13: Spectres de désorption en température programmée de l'alumine alpha (Atmosphère de prétraitement: 300 ppm de NO_2 en présence de 3,5 % d'oxygène; T (prétraitement): 450 °C ; t (prétraitement): 12 h; Atmosphère de désorption: He; Débit de désorption: 3 l/h ; Montée en température: 15 °C/min).

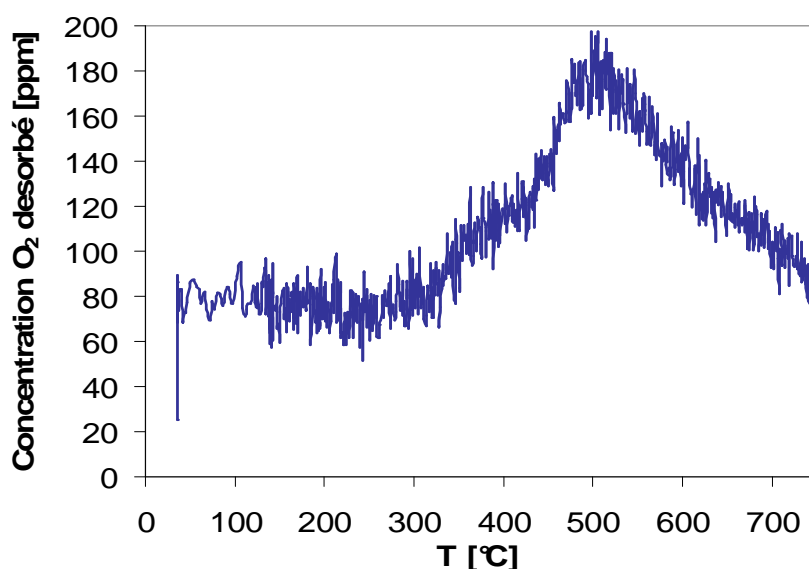


Figure IV - 14: Spectre de désorption en température programmée du catalyseur FM1 (Atmosphère de prétraitement: 3% d'oxygène; T (prétraitement): 450 °C; t (prétraitement): 12 h; Atmosphère de désorption: He; Débit de désorption: 2,1 l/h; Montée en température: 15 °C/min).

Une autre question concerne l'influence de la durée d'exposition à NO_2/O_2 sur l'adsorption et le stockage des NO_x sur le catalyseur sous forme de nitrates/nitrites. La poudre FM1 (0,12 g) a été soumise à différentes durées d'exposition, à savoir 2, 4,5 et 72 heures en présence de 300 ppm de NO_2 et de 3,5 % O_2 . La désorption qui a suivi s'est déroulée sous 5 % oxygène dans l'hélium avec un débit de 3 l/h afin de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement du capteur qui fonctionne toujours en présence d'un excès d'oxygène. Les autres conditions sont gardées identiques à celles décrites précédemment. La désorption sous 5 % oxygène révèle presque le même profil que la désorption sous hélium (Figure IV - 15) en ce qui concerne le signal $m/z=30$. En fonction de la durée du prétraitement, le rapport entre le premier pic, lié au NO adsorbé sur le platine, et les pics liés aux nitrates/nitrites change. La saturation de l'échantillon avec des NO_x est plutôt rapide : après 4 heures d'exposition sous 300 ppm de NO_2 et 3,5 % d'oxygène, la quantité totale desorbée reste stable (environ 107 μmol de NO /g).

Si nous comparons cette quantité NO desorbée avec celle obtenue par une désorption sous hélium consécutive à un prétraitement sous 300 ppm de NO_2 et de 3,5 % O_2 à 450 °C (Figure IV - 12) pendant 12 heures, la différence est assez petite (7 μmol de NO /g) et, en considérant les différents débits de désorption, peu significative.

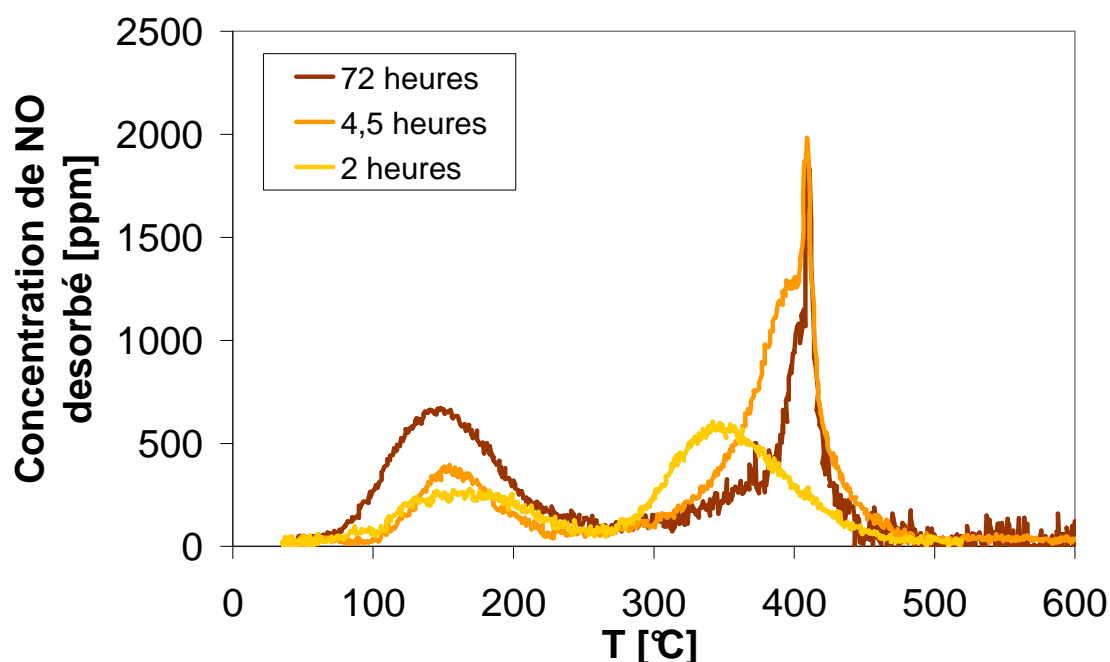


Figure IV - 15: Spectre de désorption en température programmée d'oxygène du catalyseur FM1 (Atmosphère de prétraitement: 300 ppm de NO_2 en présence de 3,5 % d'oxygène; T (prétraitement): 450 °C; Atmosphère de désorption: 5 % de O_2 ; Débit de désorption: 3 l/h; Montée en température: 15 °C/min).

Pour résumer les résultats d'adsorption/désorption de NO_2 , on peut tirer la conclusion que le stockage de nitrates et de nitrites cause probablement une perte d'activité du platine en recouvrant les sites actifs. Cependant, à une température supérieure de 500 °C, les nitrates/nitrites sont tous décomposés. Par conséquent, il ne doit pas, en théorie, y avoir une désactivation des capteurs si leur température de fonctionnement est supérieure à 500 °C.

IV.3.2 Influence de la température de fonctionnement du capteur sur la désactivation du filtre catalytique

Après avoir étudiée l'origine de la désactivation des performances catalytiques du filtre catalytique, l'objectif majeur concerne maintenant la possibilité de l'éviter ou de régénérer les performances du filtre. Il semble qu'éviter la désactivation soit la piste la plus facile à réaliser. D'après les expériences de TPD, il suffit d'élever la température du capteur à 500 °C pour décomposer tous les nitrates et nitrites. Cependant, la sensibilité aux NO_x est plus importante pour des températures proches de 450 °C. Si on souhaite conserver cette température de travail, il est nécessaire de réaliser un compromis entre la température et la vitesse de stockage des nitrates/nitrites. Un cycle de régénération peut être imaginé, dans ce cas, pendant lequel la température est augmentée largement au-dessus de la température de stockage des NO_x afin de les désorber. D'autre part, un changement du support semble être une solution réaliste pour éviter un stockage des nitrates et nitrites puisque l'alumine utilisée précédemment est connue pour favoriser la formation de nitrates [18]. Finalement, une augmentation de la teneur en platine pourrait conduire aux résultats souhaités, en augmentant considérablement le nombre de sites actifs.

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle au-delà de 500 °C le stockage des nitrates/nitrites, et par conséquent une désactivation du catalyseur, n'a pas lieu, un capteur a été chauffé à 520 °C et successivement exposé à des traces de CO et de NO_2 diluées dans une matrice 12 % de O_2 et 2 % de H_2O . La Figure IV - 16 compare la réponse électrique d'un capteur équipé d'un filtre en alumine alpha sans Pt (A1) avec celle d'un capteur contenant un filtre FM1. Contrairement au test de désactivation réalisé à 450 °C (Figure IV - 11), une exposition de plusieurs heures sous NO_2 n'entraîne pas une perte d'activité catalytique du filtre. En effet, la réponse à CO et à NO_2 reste inchangée. L'hypothèse semble donc être justifiée même si des

expositions au NO_2 de plus longues durées sont nécessaires pour la valider. Cependant la perte de réponse relative à NO_2 est très importante à 520°C .

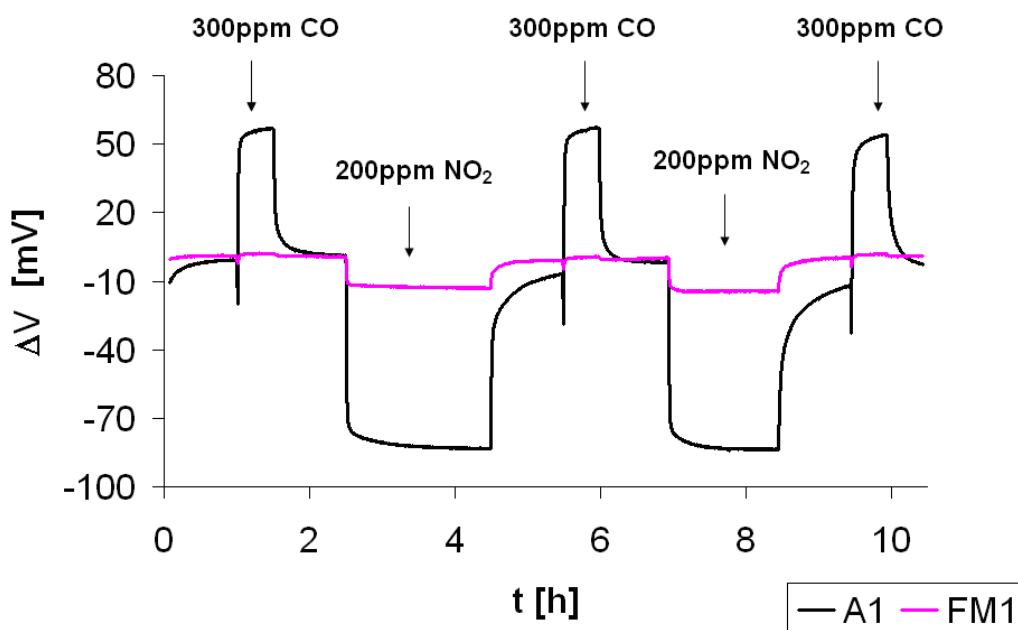


Figure IV - 16: Réponses du capteur équipé d'un filtre FM1 et d'un filtre A1 (alumine α) (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 200 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; $T: 520^\circ\text{C}$).

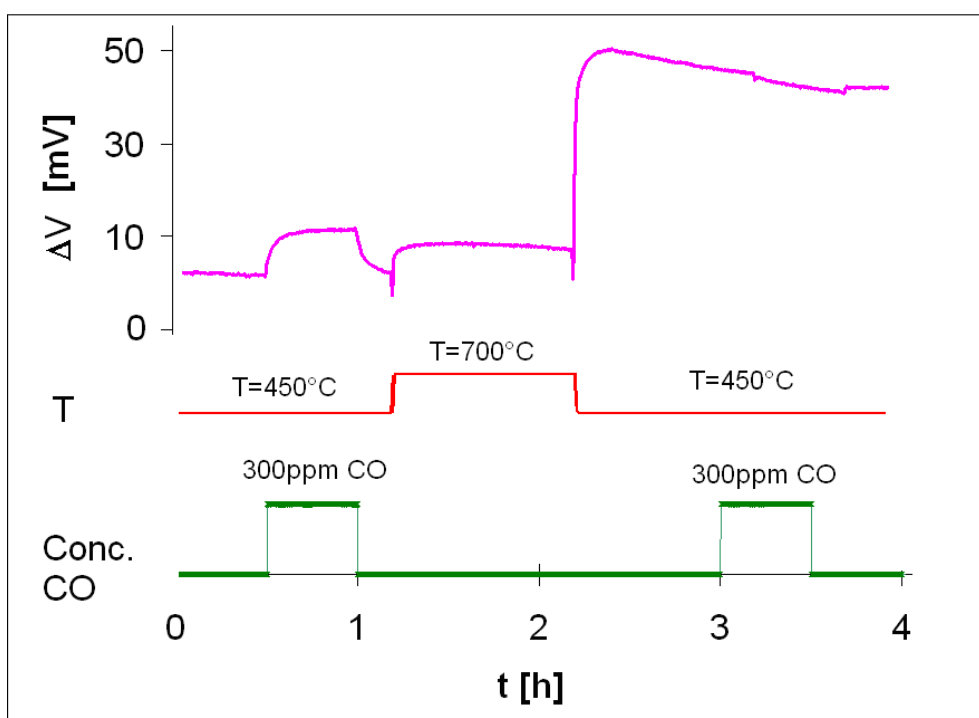


Figure IV - 17: Réponse du capteur en fonction du traitement thermique pour désorber les nitrates/nitrites (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; $T: 450^\circ\text{C}/700^\circ\text{C}$).

Nous avons également vérifié la possibilité de régénérer un filtre catalytique désactivé en désorbant les nitrates/nitrites à haute température. Un capteur FM1 désactivé avec une réponse significative à CO à 450 °C a été chauffé pendant une heure à 700 °C sous 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O (Figure IV - 17). Une fois refroidi à 450 °C, le capteur ne répond plus à CO. Par conséquent, les performances catalytiques pour l'oxydation du CO sont régénérées. Cependant, un décalage énorme de la ligne de base non réversible a été observé, les électrodes semblent être modifiées après une exposition au gaz de base à 700 °C, malgré leur calcination préalable à 850 °C. Il est probable que la présence de la vapeur d'eau est initiatrice de cette modification.

Nous pouvons conclure que la solution de travailler au-dessus de 500 °C ainsi que la voie de régénération à l'aide d'un pulse de température à 700 °C représentent deux solutions possibles pour contourner le problème de la désactivation du filtre catalytique. Le choix final dépendra de l'application industrielle.

IV.3.3 Influence de la teneur en platine sur la désactivation du filtre catalytique

Etant donné que les meilleures performances jusqu'à présent ont été obtenues par les capteurs équipés du filtre FM1, nous avons eu l'idée d'augmenter le pourcentage de platine dans ce filtre pour éviter une détérioration rapide des performances du filtre catalytique.

Ce but a été réalisé en mélangeant 90 % en masse du catalyseur commercial FM1 (MERCK) avec 10 % en masse d'isopropoxyde d'aluminium ce qui donne un pourcentage massique final de platine de 4,5 % au lieu de 1,7 % dans le filtre FM1. De plus, l'intérêt d'utiliser un précurseur de l'alumine est aussi d'améliorer l'adhésion du filtre car on a vu que la poudre Merck seule n'accroche pas. La calcination est effectuée à 850 °C pendant 1 heure comme le filtre FM1. Ce type de filtre est dénommé FM5.

Afin d'analyser la morphologie de ce filtre, une caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage a été réalisée et comparée avec celle du filtre FM1 (Figure IV - 18). Les échantillons, qui sont composés de la partie sensible du capteur avec le filtre déposé,

sont collés sur une pastille de carbone adhésive. Ils sont ensuite recouverts d'un mince dépôt de carbone par évaporation sous vide secondaire afin de les rendre conducteurs en surface.

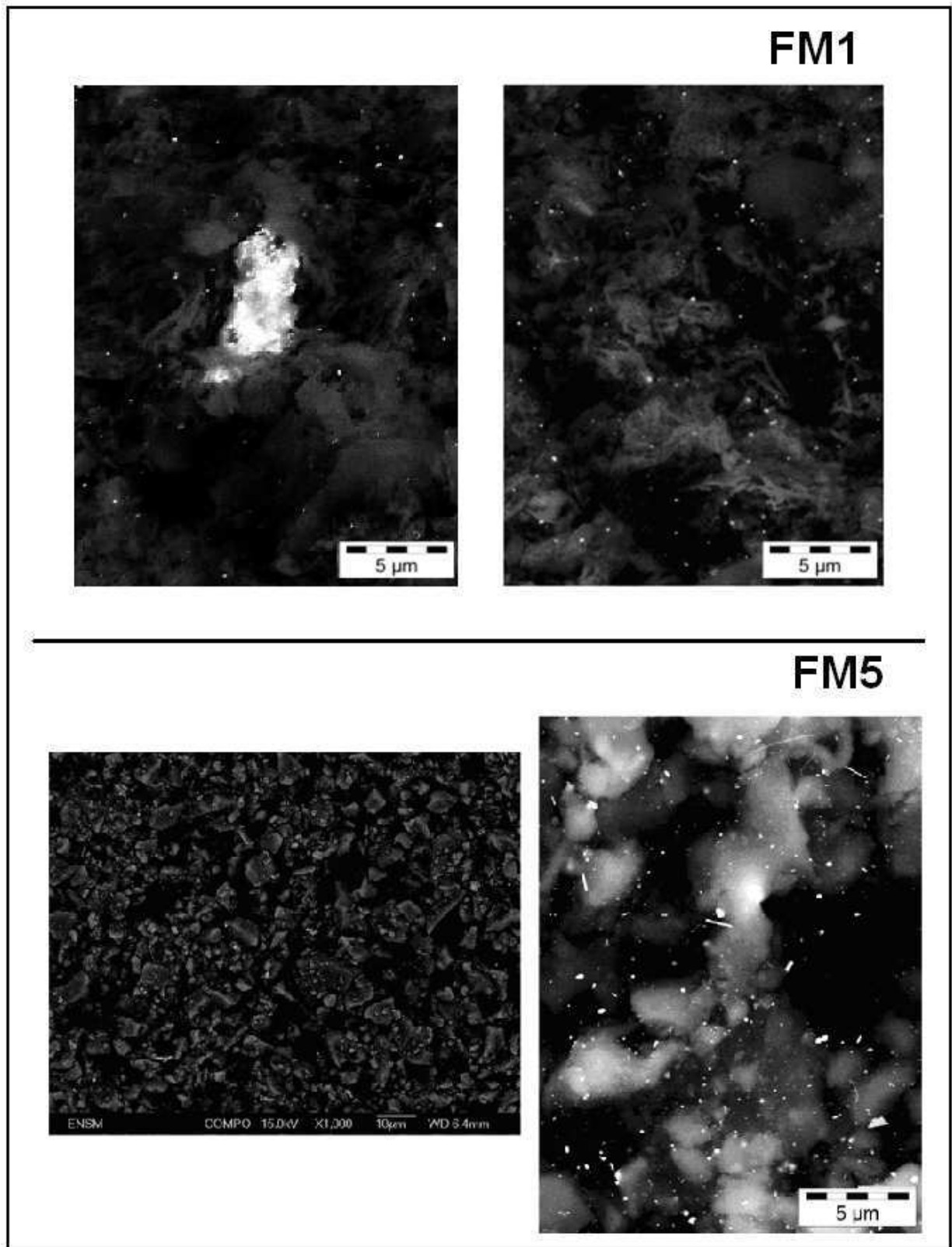


Figure IV - 18: Images MEB de la surface du filtre catalytique FM1 (en haut) et du filtre FM5 (en bas).

Par l'imagerie en électrons rétrodiffusés, le platine peut être bien mis en évidence par rapport à l'alumine, car les éléments de numéro atomique élevé paraissent plus clairs que les éléments légers.

Sur le filtre FM1, nous observons que le platine se présente majoritairement sous forme de particules avec une taille comprise entre environ 15 nm et 400 nm. Il existe également quelques gros agglomérats de particules dont la taille atteint quelques μm . Ces grandes tailles s'expliquent par la calcination à 850 °C durant laquelle les particules se sont agglomérées. La distribution globale des grains de Pt est plutôt hétérogène sur toute la surface du filtre avec des zones d'environ 5 μm^2 dans lesquelles il n'y a pas de platine. Ces zones sont certainement celles contenant de l'alumine alpha, support non imprégné de platine. Cette inhomogénéité de répartition du platine peut être suffisante pour expliquer une désactivation rapide du filtre et les problèmes de reproductibilité d'un capteur à l'autre. En effet, une partie des gaz peut traverser le filtre catalytique sans rencontrer de particules de platine.

Quand le pourcentage massique de platine est augmenté à 4,5 % dans le cas du filtre FM5, la dispersion des particules de Pt est visiblement plus homogène. Les particules de Pt recouvrent beaucoup mieux la surface du support que sur le filtre FM1. La taille des particules de platine ne varie pas beaucoup par rapport au filtre FM1. Cependant, il est fortement possible qu'il existe des particules plus petites qui ne peuvent pas être mis en évidence par microscopie électronique à balayage. Notons aussi la présence d'un grand nombre de filaments de platine dont la longueur varie entre environ 1 μm et 5 μm , et le diamètre entre environ 80 nm et 170 nm.

De la même façon que pour le capteur FM1 un test de désactivation a été réalisé pour évaluer le comportement de ce type de filtre face à une exposition prolongée (conditions laboratoire) à NO_2 (Figure IV - 19). A 450 °C, nous remarquons que la couche catalytique reste performante puisque le capteur ne répond pas au CO (300 ppm) après un cycle de 2 heures, 5 heures et même 7 heures d'exposition consécutives à 300 ppm de NO_2 .

En comparant le filtre FM5 avec FM1, il est donc possible de dire qu'une amélioration significative en terme de stabilité a été obtenue. Il sera nécessaire de vérifier si cette amélioration est suffisante dans l'application réelle dans un pot d'échappement.

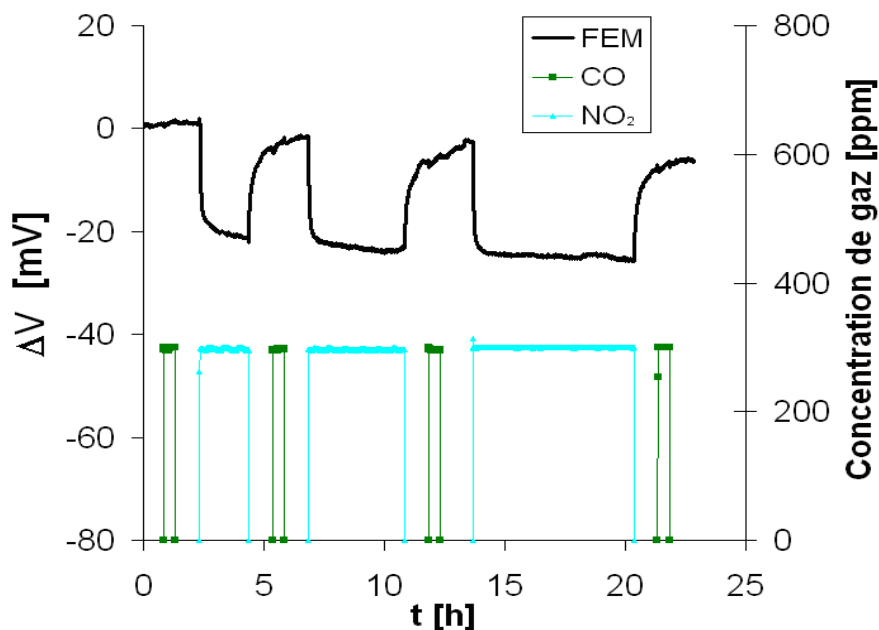


Figure IV - 19: Réponses des capteurs équipé d'un filtre FM5 (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 300 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C)

IV.3.4 Influence de la nature du support du filtre catalytique sur sa désactivation

Le catalyseur Pt/ γ -alumine présente la propriété de stocker des nitrates/nitrites [17]. Par conséquent, nous avons cherché à le remplacer par un support moins sensible à la formation de nitrates. Plusieurs essais ont été nécessaires et ont abouti à un support (MI130 EZ réalisé par Rhodia voir tableau IV - 2) contenant un mélange de 65 % en masse d'alumine gamma et 35 % de silice. Cette poudre a été imprégnée avec 3 % en masse de platine par la méthode décrite dans la section expérimentale. Dans la suite du manuscrit, ce filtre catalytique sera noté M1.

Pour analyser la capacité de stockage des NO_x en nitrites/nitrates à la surface de cette poudre, une expérience de TPD a été réalisée après un prétraitement de l'échantillon à 450 °C sous 300 ppm de NO₂ dans 3,5 % oxygène pendant 12 heures, soit dans les mêmes conditions que pour la poudre FM1. Cette expérience est présentée sur la figure IV - 20.

Nous observons un pic de désorption de NO à basse température (pic maximum vers 100 °C) qui correspond à la désorption de NO adsorbé sur le Pt comme déjà observé sur la poudre de filtre FM1 (Figure IV - 12). Un deuxième pic de désorption de NO entre 220-420 °C est également visible, mais au contraire de FM1, l'aire de ce pic large est relativement faible. D'autre part, le pic intense de NO enregistré autour de 410 °C sur FM1 a disparu. Parallèlement, nous observons une désorption d'oxygène très faible entre 220 °C et 420 °C, puis plus importante sous la forme d'un pic étroit centré à 420 °C, typique de la désorption de l'oxygène chimisorbé à la surface du Pt [17]. Ce dernier pic n'était pas présent sur FM1 car l'oxygène était probablement entièrement consommé pour la formation de nitrates et nitrites. La quantité totale de NO desorbé est estimée à environ 26 $\mu\text{mol/g}$.

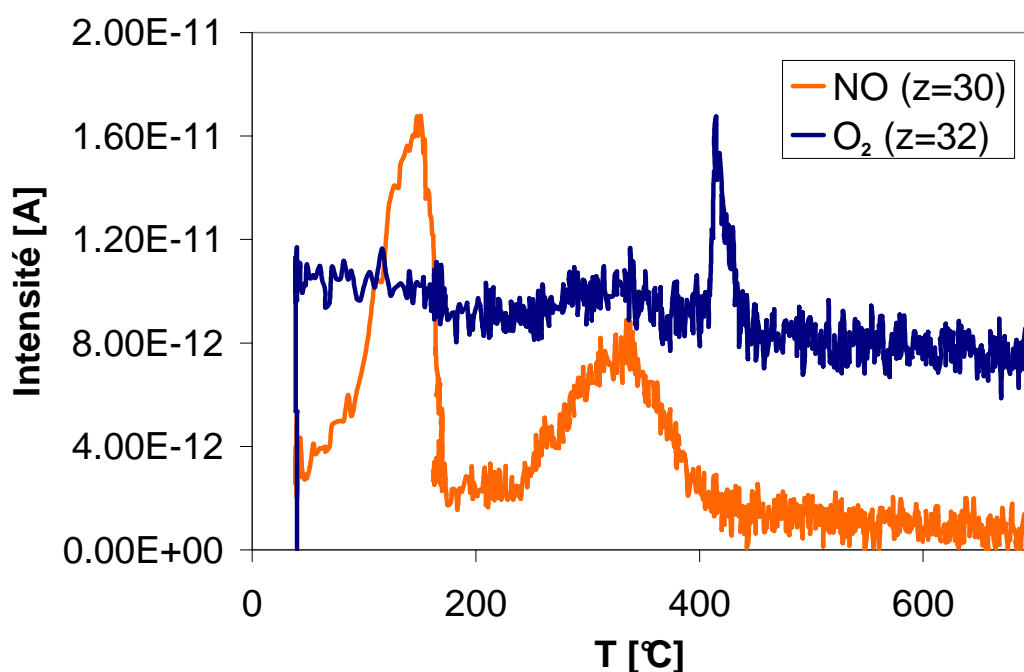


Figure IV - 20: Désorption thermique d'un catalyseur 3 % Pt/alumine/silice (Atmosphère de prétraitement: 300 ppm de NO₂ en présence de 3,5 % d'oxygène; T (prétraitement): 450 °C ; t (prétraitement): 12 h; Atmosphère de désorption: He; Débit de désorption: 3 l/h; Montée en température: 15 °C/min)

Pour vérifier les résultats de désorption thermique sur le banc de test, le filtre M1 a été déposé par la suite sur des capteurs. Un test standard sous CO, NO₂ et NO dans 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O à 450 °C a été réalisé afin d'évaluer le comportement catalytique du filtre M1. La réponse du capteur équipé du filtre catalytique M1 est comparée avec celle d'un capteur contenant un filtre non catalysé en alumine alpha (noté A1) (Figure IV - 21).

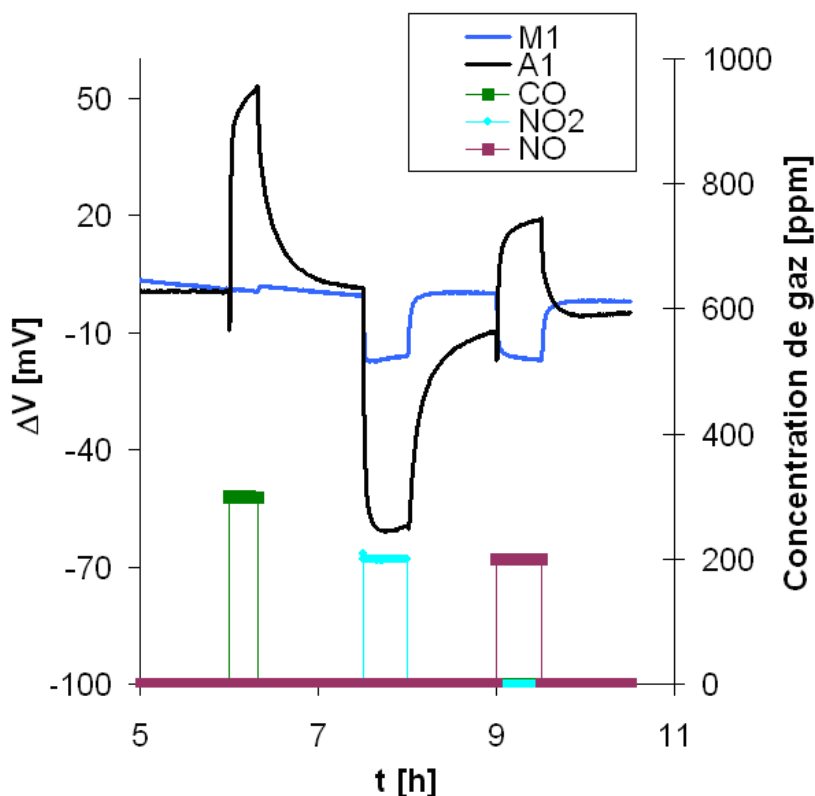


Figure IV - 21: Réponses des capteur M1 et A1 (atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 200 ppm de NO, 200 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Comme il fallait s'y attendre, nous obtenons des réponses similaires aux capteurs du type FM1, à savoir pas de réponse à CO et des réponses négatives de même amplitude pour NO₂ et NO indiquant que le rapport NO/NO₂ est proche de l'équilibre thermodynamique. Des tests de désactivation ont également été réalisés. Après plusieurs heures d'exposition (4 h) sous 300 ppm NO₂ à 450 °C, nous n'avons pas observé de modification de la réponse électrique du capteur équipé du filtre catalytique M1.

IV.4 Réponse du capteur aux oxydes d'azote et aux gaz interférents

En résumant les résultats montrés précédemment, nous avons finalement obtenu 2 types de filtre catalytique qui correspondent dans un premier temps à notre besoin, à savoir FM5 et M1 et qui ont montré des performances assez prometteuses. Cependant, pour pouvoir juger de l'applicabilité de ces derniers, il est nécessaire d'étudier l'influence de la température sur leurs

performances catalytiques et leur réponse électrique en présence d'une atmosphère gazeuse contenant à la fois des NO_x et d'autres polluants. Ces derniers sont susceptibles d'interférer avec NO et/ou NO_2 sur la réponse du capteur.

IV.4.1 Influence de la température sur la réponse du capteur en présence d'un mélange de NO et NO_2

Les performances d'un catalyseur dépendent de façon considérable de la température. Pour notre objectif d'obtenir un capteur NO_x qui est seulement dépendant de la température de fonctionnement et non pas du rapport NO/NO_2 , il est ainsi indispensable d'évaluer la gamme de température dans laquelle ces conditions sont respectées.

La figure IV - 22 montre un capteur du type FM5 testé entre 350 °C et 550 °C avec une isotherme tous les 50 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H_2O . A chaque température, une injection de 300 ppm de NO, ou respectivement de NO_2 , a été effectuée après une heure de stabilisation

A basse température (350 °C et 400 °C), le capteur FM5 est beaucoup plus sensible à NO_2 qu'à NO. Par conséquent, nous pouvons en déduire que l'effet catalytique du filtre FM5 n'est pas suffisant pour fixer le rapport des NO_x correspondant à l'équilibre thermodynamique. Effectivement l'objectif de fixer le rapport NO/NO_2 selon la température indépendamment du rapport NO/NO_2 avant le filtre n'est atteint que quand la température dépasse 450 °C. Quelle que soit la température, la réponse du capteur est négative. Par conséquent, quelque soit le rapport NO/NO_2 , le capteur est beaucoup plus sensible à NO_2 qu'à NO.

En conséquence, pour l'application de notre capteur, cette observation nous conduit à travailler à une température entre 450 °C et 500 °C. A une température plus basse, un gain de réponse relative est obtenu, mais l'objectif d'obtenir une réponse aux NO_x totale indépendante du rapport NO et NO_2 à l'entrée n'est pas atteint. A une température plus haute que 500 °C, la réponse relative est diminuée de façon très importante.

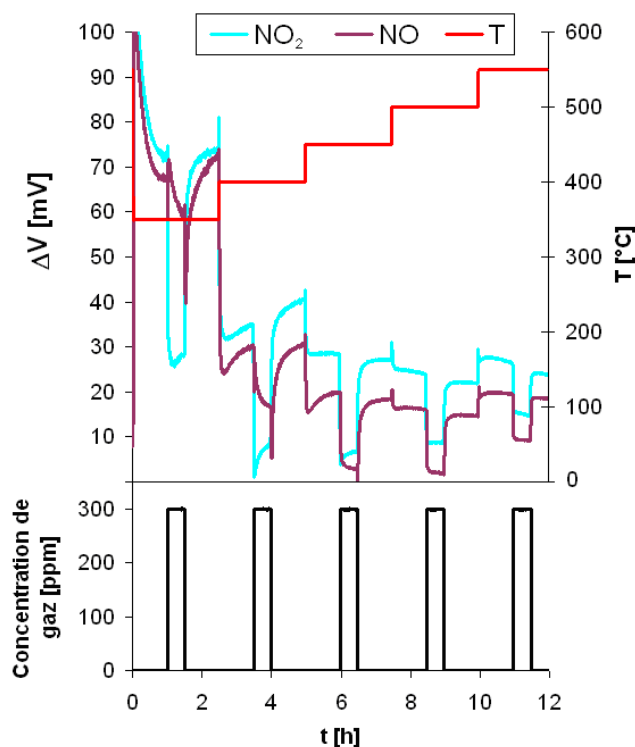


Figure IV - 22: Réponses du capteur FM5 en fonction de la température. Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO ou 300 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 350-550 °C).

IV.4.2 Influence du rapport NO/NO₂ sur la réponse électrique du capteur

Comme précisé auparavant, notre objectif est d'obtenir un capteur NO_x qui n'est que dépendant de la température du fonctionnement qui fixe le rapport NO/NO₂ en contact avec les électrodes sensibles. Pour vérifier l'influence du rapport NO/NO₂, un capteur FM5 a été soumis à 450 °C à différents rapports NO/NO₂ avec une concentration NO_x (NO + NO₂) totale fixée à 300 ppm (Figure IV - 23).

Quelque soit le rapport NO/NO₂ introduit, la réponse électrique du capteur reste la même ; c'est-à-dire une réponse négative de -20 mV (compte tenu de la dérive de la ligne de base). Le filtre catalytique modifie et fixe donc le rapport NO/NO₂ pour l'amener (proche) à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire vers une valeur proche de 1,6 à 450 °C.

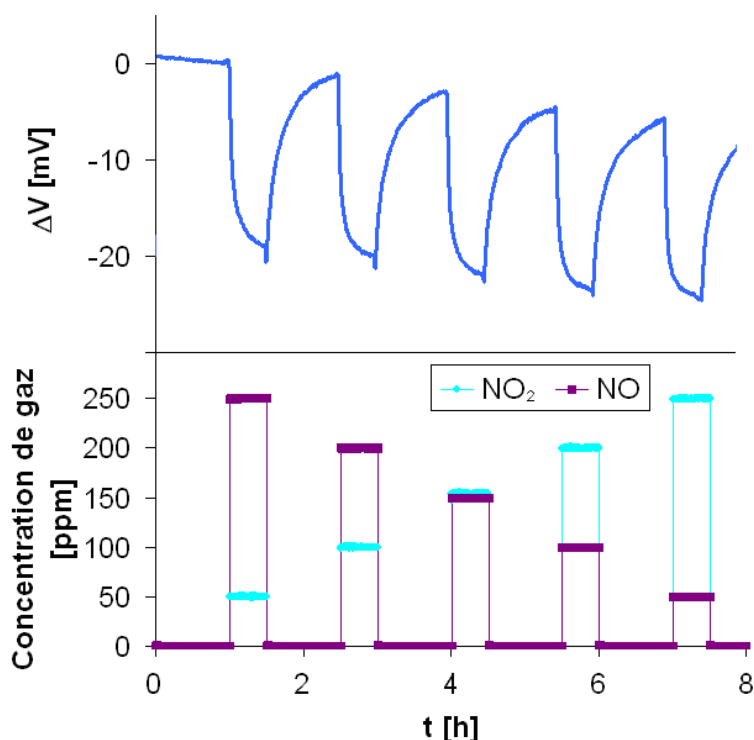


Figure IV - 23: Variations de la réponse du capteur FM5 en fonction du rapport NO/NO₂ d'un capteur FM5 (Atmosphère de mesure: 50-250 ppm de NO, 50-250 ppm de NO₂ en présence de 12 % O₂ et 2 % H₂O; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

IV.4.3 Interférence de CO

L'oxydation du CO en CO₂ se déroule selon la réaction suivante :



Le filtre catalytique FM5 est capable d'oxyder complètement CO en CO₂ dès 300 °C. Il reste à montrer, qu'en présence d'un mélange NO et NO₂, cette réaction n'est pas perturbée. Pour cela, deux capteurs équipés respectivement d'un filtre FM5 et M1 ont été testés en présence de différentes concentrations de NO₂ à 450 °C toujours diluées dans 12 % d'oxygène et 2 % de vapeur d'eau. Le test a été répété en ajoutant 500 ppm de CO dans le mélange gazeux. Les résultats sont présentés dans la figure IV - 24.

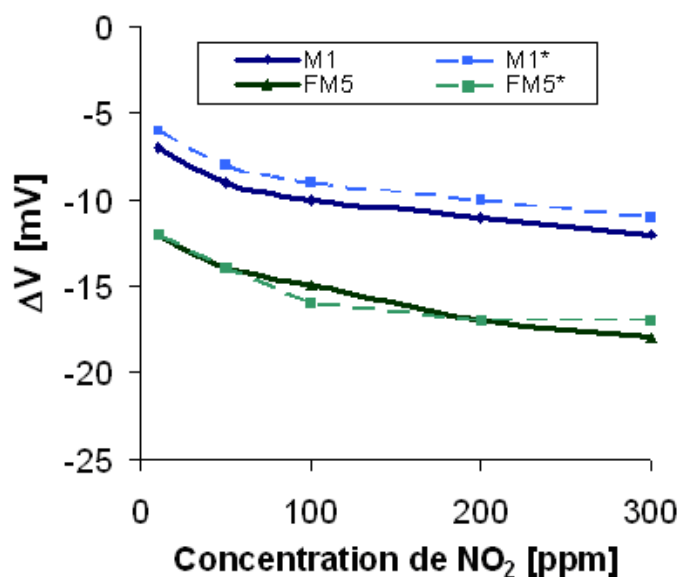
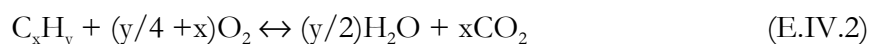


Figure IV - 24: Détection de NO₂ en absence (M1, FM5) et en présence (M1*, FM5*) de CO (Atmosphère de mesure: 500 ppm de CO, 10-300 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Pour le capteur M1, nous observons un décalage de la réponse de 1 mV, ce qui n'est pas significatif compte tenu de la dérive de la ligne de base. Le capteur FM5 est encore moins perturbé par la présence de CO. La majorité des réponses coïncide avec celle obtenue en absence de CO, ainsi il est possible de conclure que la présence de 500 ppm de CO n'interfère pas significativement sur la réponse des NO_x. La différence de la valeur de ΔV entre les capteurs M1 et FM5 est sans doute liée à la variation de la ligne de base, dont nous avons parlé plusieurs fois auparavant.

IV.4.4 Réponse du capteur aux hydrocarbures

En plus du monoxyde de carbone, les hydrocarbures légers sont des interférents majeurs puisque parfaitement détectés par le capteur. Donc pour l'amélioration de la sélectivité du capteur aux oxydes d'azote, le rôle du filtre catalytique est également d'oxyder les hydrocarbures légers (de C1 à C4) en CO₂ et H₂O, deux molécules non détectées par le capteur.



Dans un premier temps, nous avons testé les performances catalytiques du catalyseur commercial (Tableau IV - 1) 5 % massique de Pt/ γ -Al₂O₃ (FM2), utilisé comme base de nos filtres catalytiques. Pour les déterminer, des expériences ont été réalisées sur un banc de catalyse (détailé dans section II.2.2). Le réacteur utilisé est un réacteur en U à lit fixe en quartz chauffé par un four dans lequel 125 mg du catalyseur sont placées. Les analyses des réactifs et des produits sont assurés par un microchromatographe (VARIAN CP2003)) et des analyseurs infra-rouge (NGA MLT Emerson) en ligne.

Les propriétés catalytiques ont été évaluées pour 3 différents hydrocarbures : le méthane, le propane et le propène entre 400 °C et 500 °C, gamme de température de fonctionnement du capteur. La concentration des hydrocarbures a été fixée à 100 ppm, le taux d'oxygène s'élève à 10 % avec un débit total de 10 l/h. La figure IV - 25 montre la conversion des hydrocarbures en fonction de la température. On constate que le méthane a besoin une température plus élevée que le propane et le propène pour être entièrement oxydé. Alors qu'une température de 400 °C suffit pour oxyder le propane et le propène, une température de 500 °C est nécessaire pour complètement convertir le méthane.

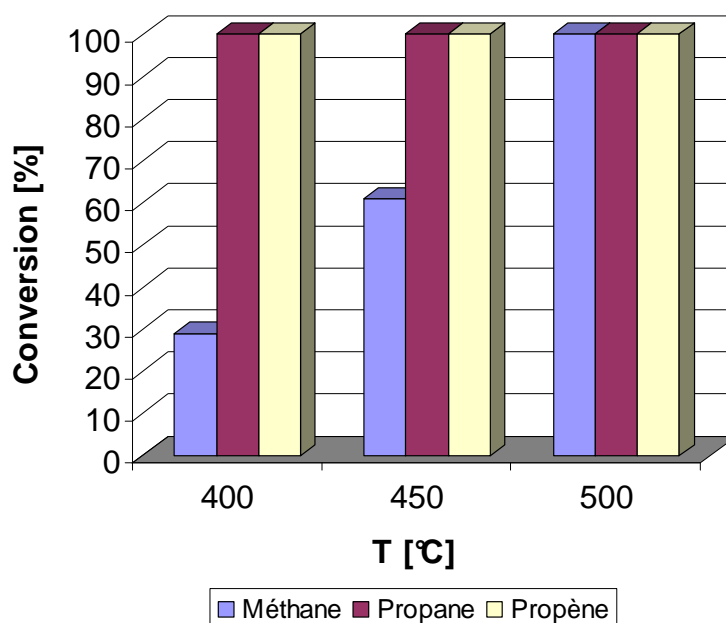


Figure IV - 25: Conversion des C_xH_y (méthane, propane et propène) en fonction de la température (Catalyseur: 125 mg FM2 (Pt/ γ Al₂O₃); Atmosphère de mesure: 10 % de O₂, 100 ppm de C_xH_y; Débit: 10 l/h; T: 400-500 °C).

Nous avons également étudié la chimisorption du NO₂ sur le platine en présence des hydrocarbures par TPD. L'idée consistait à vérifier si les hydrocarbures présents pourraient éviter

ou limiter la formation de nitrates et nitrites à la surface de l'alumine. Le catalyseur commercial a été prétraité sous 300 ppm de NO_2 , 300 ppm de propène et 2 % d'oxygène à 450 °C pendant 12 heures. La désorption se passe soit dans une atmosphère inerte d'hélium soit en présence de 5 % d'oxygène. Le résultat obtenu par le spectromètre de masse est présenté sur la figure IV - 26.

Si la désorption sous hélium est considérée, le pic de désorption de NO a une forme complètement différente comparé au spectre de désorption obtenu en l'absence de propène (Figure IV - 12). L'intégration du pic obtenu donne une valeur de 100 μmol NO désorbé par gramme de catalyseur au lieu de 114 $\mu\text{mol/g}$ sans propène. Il semble probable qu'il y ait au moins 3 pics superposés de désorption de NO. La part du pic la plus facile à déchiffrer est celle à basse température entre 100 à 150 °C liée, comme vu auparavant, au NO adsorbé sur les particules de Pt. Le reste est plus difficile à interpréter. Nous constatons qu'il y a une désorption importante de CO_2 . La désorption d'oxygène ne se déroule qu'à une température supérieure à 300 °C et en faible quantité. Aucune désorption significative de la masse 46 (NO_2) n'a été observée.

Cependant, quand le procédé de désorption s'effectue en présence de 5 % d'oxygène au lieu de l'hélium seul, le profil de désorption de NO change. En comparant les courbes de désorption sous hélium et sous 5 % d'oxygène, nous constatons que pour les mêmes durées et conditions de prétraitement, la quantité de NO_x desorbée diffère beaucoup. Alors que la désorption de la masse 30 (NO) sous hélium est de 100 $\mu\text{mol/g}$ de catalyseur, la désorption sous 5 % d'oxygène est de 131 $\mu\text{mol/g}$ soit une différence de 24 %. Aucune désorption significative de la masse 46 (NO_2) n'a, pour autant, été observée. Cependant, le spectromètre de masse n'est pas très sensible à la masse 46 (NO_2). Il est aussi possible que pendant la désorption sous hélium une partie de NO_x reste adsorbée sur le support et que l'oxygène soit nécessaire pour une désorption totale.

Globalement, il semble que la présence de propène ne réduit pas significativement l'adsorption des oxydes d'azote. Cependant, il est remarqué que le propène modifie fortement la profil de désorption, ainsi la température du pic maximum est fortement diminuée passant ~ 210-215 °C au lieu de 350-410 °C sans propène. Par conséquent, un capteur fonctionnant à 450 °C en présence d'hydrocarbures devrait être moins sensible à l'empoisonnement à NO_2 .

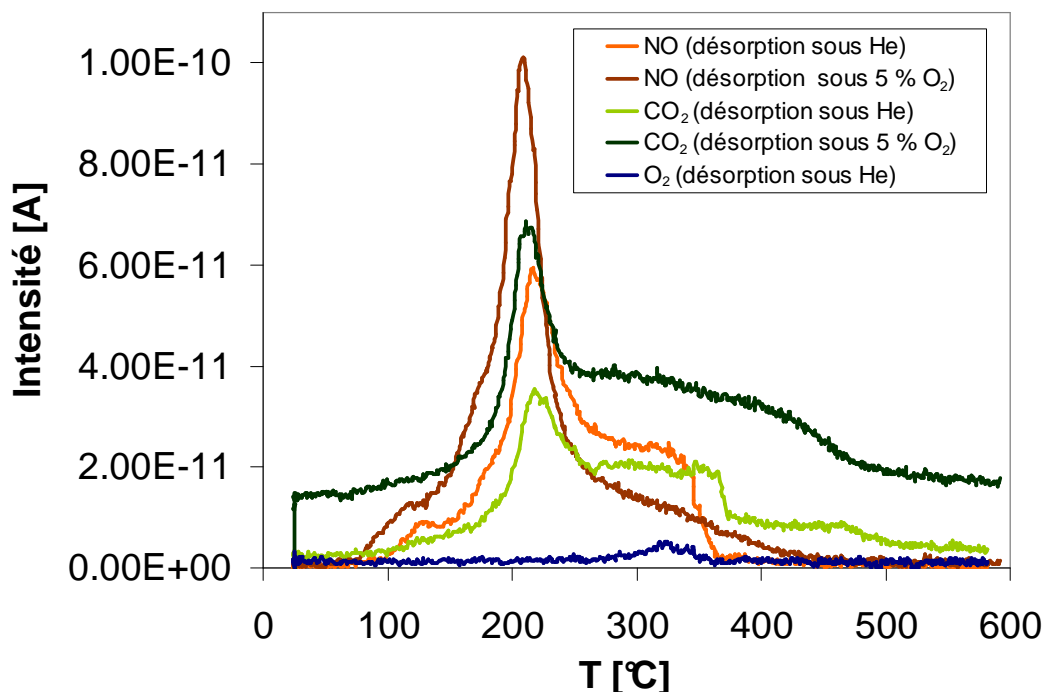


Figure IV - 26: Spectres de désorption en température programmée d'un catalyseur Pt/alumine (FM1)
 (Atmosphère de prétraitement: 300 ppm de NO₂, 300 ppm de propène en présence de 2 % d'oxygène;
 T (prétraitement): 450 °C; t (prétraitement): 12 h; Atmosphère de désorption: He/ 5 % de O₂; Débit de
 désorption: 3 l/h; Montée en température: 15 °C/min).

Afin de valider si nos filtres sont capables d'atteindre les performances obtenues sur le banc de catalyse dans les conditions réelles, des capteurs équipés de filtres de type A1, FM1 et FM5 ont été testés dans un mélange réactionnel contenant 25 % de méthane, 25 % de butane et 50 % de propène à 2 différentes températures, à savoir 450 °C et 500 °C (Figure IV - 27). La concentration totale en hydrocarbure varie de 50 à 200 ppm, le taux d'oxygène est maintenu standardisé à 12% avec un débit total de 30 l/h par cellule de mesure. Le flux de gaz contient également 2 % en volume de vapeur de H₂O.

Regardons d'abord la réponse du capteur avec un filtre non-catalytique A1. A 450 °C, le capteur est assez sensible aux hydrocarbures. La réponse du capteur varie entre environ +35 mV pour 50 ppm de C_xH_x jusqu'à +50 mV pour 200 ppm. A 500 °C, la sensibilité est plus faible, mais elle reste significative de l'ordre de +30 mV pour 200 ppm. Le capteur équipé d'un filtre FM1 ne répond pas à CO mais aux hydrocarbures. Sa sensibilité aux hydrocarbures, à 450 °C, est d'environ +20 mV et est relativement indépendante de la concentration jusqu'à 200 ppm d'hydrocarbures. Cette réponse, par contre, ne diminue pas à 500 °C. Le filtre FM1 n'est donc pas capable d'oxyder entièrement les hydrocarbures en CO₂ et en eau.

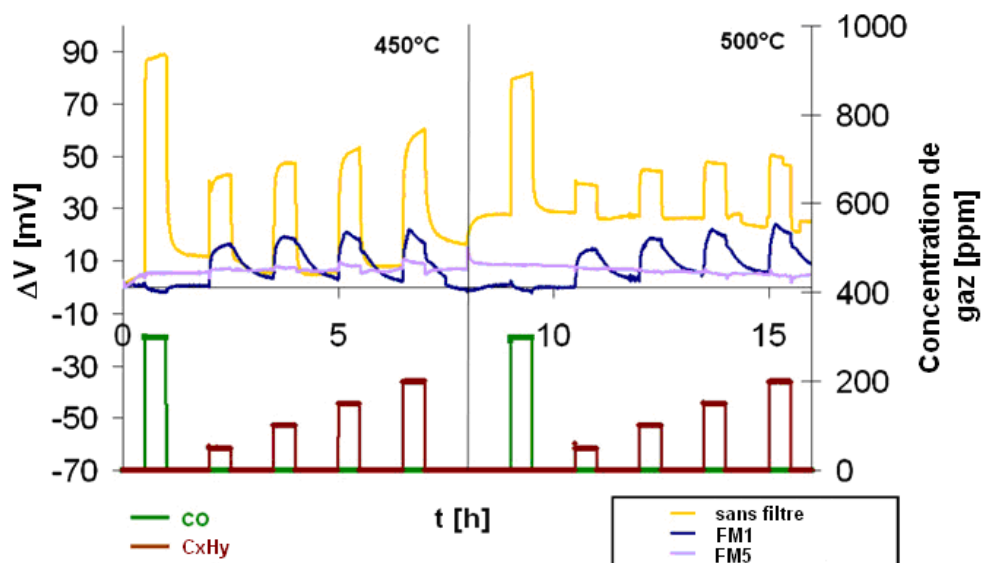


Figure IV - 27: Test des capteurs en présence de C_xH_y (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 50-200 ppm de C_xH_y en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h ; T: 450/500 °C).

Nous avons fait l'hypothèse que l'activité catalytique n'est pas suffisante car la teneur en platine dans le filtre est faible (1,7 % en masse). Par conséquent, nous avons testé le capteur équipé d'un filtre FM5 qui contient une teneur en platine de 4,5 % massique. La figure IV-27 montre que ce filtre arrive beaucoup mieux à oxyder les hydrocarbures. A 450 °C, une réponse de +7 mV est mesurée pour 200 ppm de C_xH_y ce qui correspond à environ un tiers de la réponse observée pour le capteur équipé du filtre FM1. En augmentant la température à 500 °C, le capteur ne répond ni aux hydrocarbures, ni au monoxyde de carbone. Cette observation est globalement en bon accord avec les performances catalytiques mesurées sur les catalyseurs en poudre constituant de base des filtres. En effet, à 500 °C, la totalité des hydrocarbures est oxydée sur les poudres, alors que le méthane n'est que partiellement oxydé à 450 °C (Figure IV - 25). Une teneur de 4,5 % en poids de Pt est ainsi nécessaire pour assurer une bonne oxydation des hydrocarbures dans nos conditions de tests.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réponse du capteur vis-à-vis de chacun des hydrocarbures (méthane, propane et propène) testés individuellement. Ces trois types d'hydrocarbures ont été ainsi testés séparément en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O à deux températures différentes, 450 °C et 500 °C, avec un débit de 30 l/h par cellule de mesure (Figure IV - 28). Pour le propane, les filtres catalytiques FM1 et M1 conduisent à une réponse relative, qui est à 450 °C, plus importante que celle d'un capteur avec un filtre en alumine alpha (A1). Cependant quand la température est augmentée à 500 °C, cette réponse relative diminue vers zéro. Il est possible que ce comportement provienne d'une oxydation partielle du propane par la

couche catalytique. Les sous-produits ainsi formés, comme par exemple le monoxyde de carbone, donneraient alors des réponses relatives plus importantes que le propane lui-même (réponse du capteur sans filtre). Ce résultat est contradictoire avec les mesures des performances catalytiques sur poudre qui ont indiqué une conversion totale du propane dès 400 °C (Figure IV - 25). Cette différence s'explique sans doute par un temps de contact plus court dans le cas des tests capteurs (30 l/h en lit léché au lieu de 10 l/h en lit traversé pour les tests sur poudres).

En passant au propène, nous constatons que la réponse relative du capteur A1 est assez importante (+58 mV pour 300 ppm de propène) à 450 °C. L'ajout d'un filtre FM1 la diminue significativement, mais elle reste d'environ +20 mV pour 300 ppm de propène. En augmentant la température du capteur à 500 °C, la réponse relative diminue, mais reste significative. L'utilisation d'un filtre FM5, par contre, conduit à une élimination totale de la réponse relative au propène dès 450 °C. Cette observation est cohérente avec les performances catalytiques mesurées sur poudres (Figure IV - 25).

Quant au méthane, à 450 °C une positive réponse relative assez faible (+2-3 mV pour 200 ppm) est observé pour les capteurs équipés de filtres A1 et FM1. Elle disparaît pour le capteur FM1 à 500 °C. Le capteur équipé de filtre FM5 est insensible au méthane dans toute la gamme de température testée. Les tests catalytiques sur poudres, pourtant, réalisés dans des conditions de débit plus favorables, ont pourtant montré que le méthane n'était pas entièrement oxydé à 450 °C. Il semble donc que la sensibilité du capteur au méthane est faible et devient négligeable pour de faibles concentrations en méthane. Pour 50 ppm de méthane, aucune des configurations de capteurs testés ne répond.

En conclusion, les filtres catalytiques développés sont capables d'oxyder totalement les hydrocarbures à partir de 500 °C si la teneur en platine est suffisamment élevée. A 450 °C, l'oxydation partielle du propane pourrait être la cause d'une réponse indésirable, bien que faible. Globalement, la sensibilité du capteur aux alcanes (méthane et propane) est faible, de l'ordre de quelques mV. Par contre, le propène induit des réponses relatives importantes qui expliquent certainement les valeurs de réponses mesurées sous mélange d'hydrocarbures (Figure IV - 27) du capteur équipé du filtre FM1 aussi bien à 450 °C qu'à 500 °C.

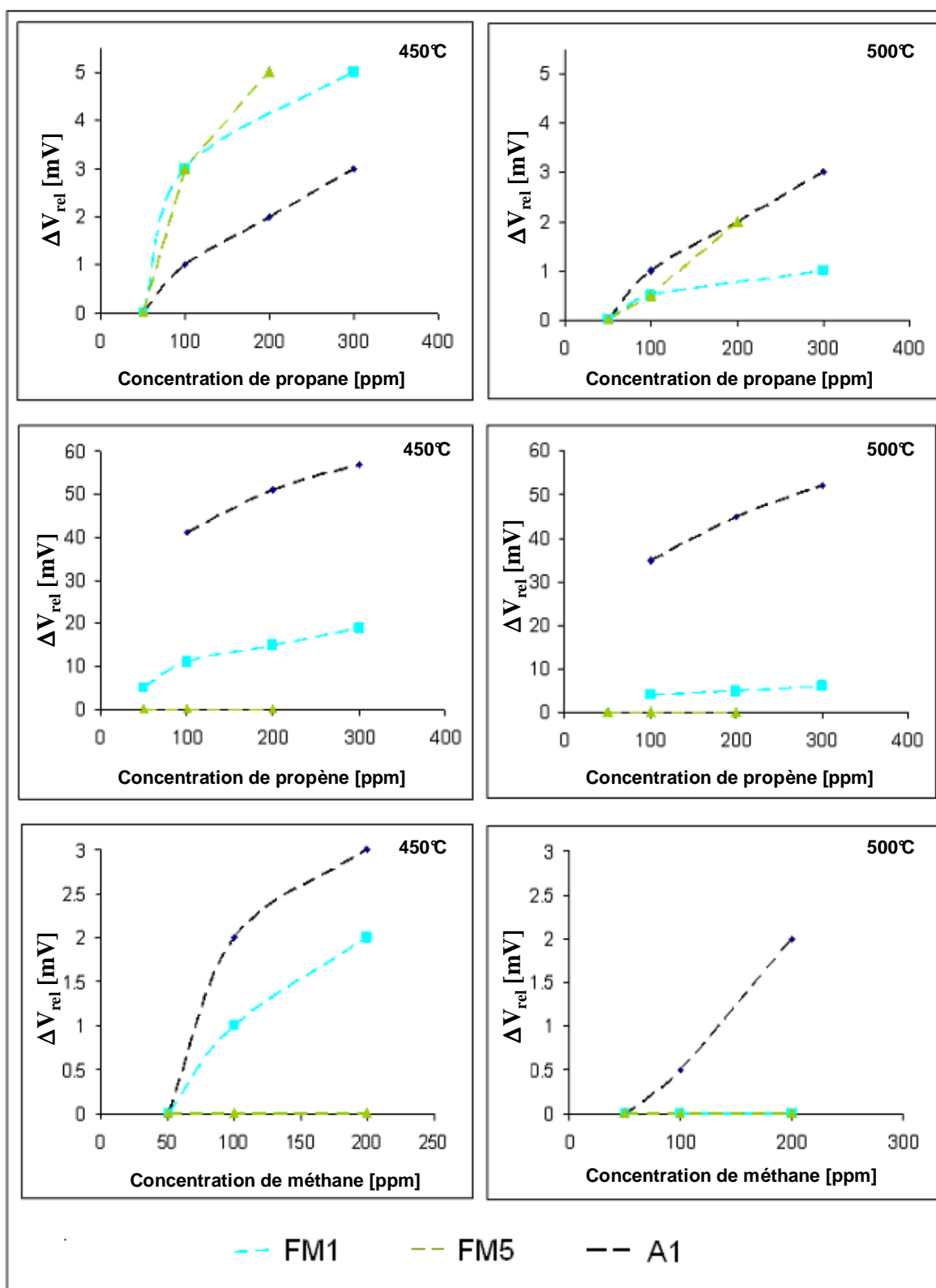


Figure IV - 28: Réponses relatives des capteurs (A1, FM1 et FM5) en présence de propane, propène et méthane (Atmosphère de mesure: 50-300 ppm de C_xH_y en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h ; T: 450/500 °C).

IV.4.5 Réponse du capteur à l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz réducteur qui est souvent présent dans l'échappement automobile et qui peut être oxydé en eau par un catalyseur selon la réaction suivante :



En présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H_2O , le capteur équipé d'un filtre en alumine (A1) donne une réponse fortement positive, d'environ +150 mV pour 400 ppm de H_2 à 450 °C (Figure IV - 29). En équipant le capteur avec un filtre catalytique FM5, cette réponse peut être complètement éliminée jusqu'à une concentration de 400 ppm d'hydrogène. Des concentrations plus élevées n'ont pas été testées.

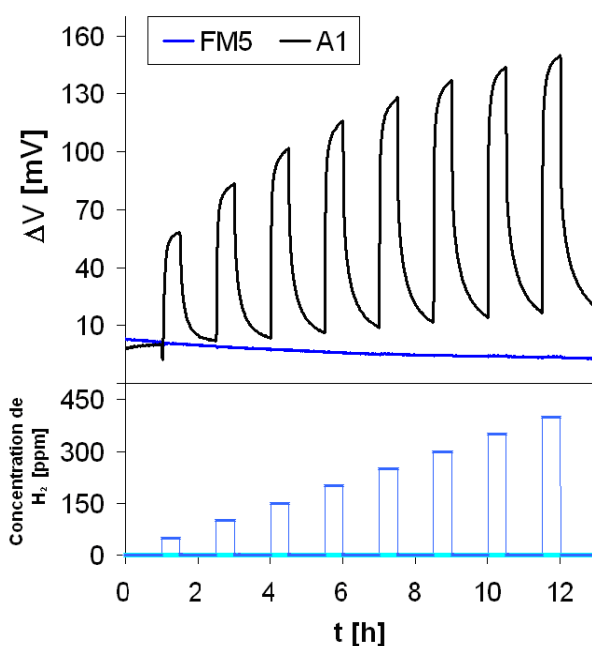


Figure IV - 29: Réponse des capteurs A1 et FM5 à l'hydrogène. (Atmosphère de mesure: 50-400 ppm de H_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

IV.4.6 Réponse du capteur au NH_3

La teneur en ammoniac peut atteindre jusqu'à 15 ppm dans l'échappement d'une automobile équipée avec un dispositif pour la réduction catalytique sélective des NO_x (SCR) ou

pour le stockage des NO_x (NO_x trap). En l'absence de catalyseur, NH_3 a un comportement de gaz réducteur et répond de façon fortement positive (Figure IV - 30).

L'ajout d'une couche catalytique a pour objectif de réaliser une oxydation de NH_3 en azote selon l'équation suivante :

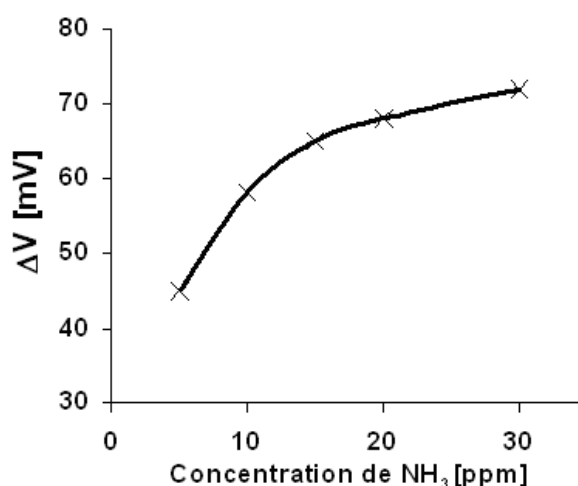
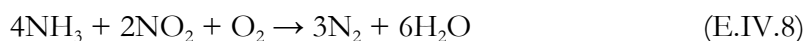
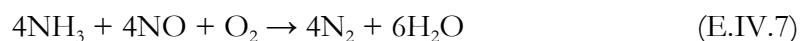


Figure IV - 30: Variation de la réponse en fonction de la concentration de NH_3 pour un capteur équipé d'un filtre non catalytique A1 (Atmosphère de mesure: 5-30 ppm de NH_3 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Cependant, les catalyseurs à base de platine oxydent NH_3 directement en NO_x (NO et NO_2) ou en N_2O selon les propriétés du catalyseur et la température. Une telle conversion peut donc conduire à une interférence de la réponse aux oxydes d'azote en ajoutant la contribution de l'ammoniac.



De plus, le platine peut également catalyser les réactions entre NH_3 et les NO_x , selon le principe de la réduction sélective catalytique :



La figure IV - 31 présente la variation de la réponse relative d'un capteur FM5 en fonction de la concentration d'ammoniac à trois températures différentes, à savoir 400 °C, 450 °C et 500 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O. A 400 °C, des réponses négatives sont observées (-9 mV pour 15 ppm de NH₃) qui confirment la théorie selon laquelle une partie de NH₃ est oxydée en NO_x.

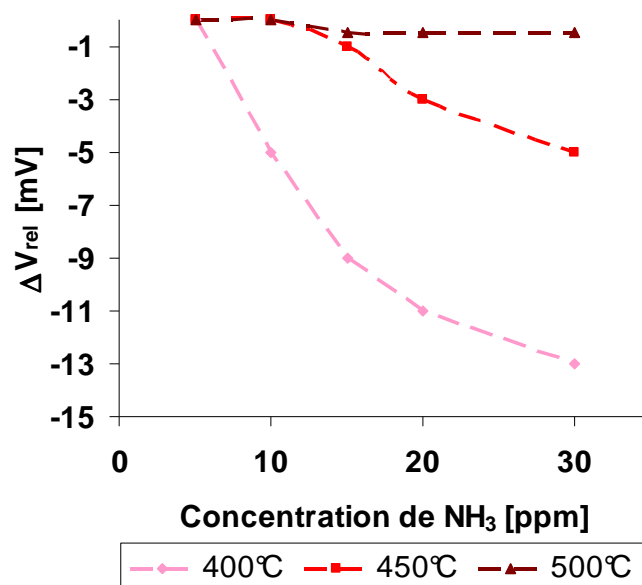


Figure IV - 31: Variation de la réponse relative du capteur FM5 en fonction de la concentration de NH₃ (Atmosphère de mesure: 5-30 ppm de NH₃ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 400-500 °C).

Toutefois, pour notre application une interférence de NH₃ n'est pas gênante, car nous cherchons à obtenir une réponse aux NO_x totaux plus NH₃. Si cependant dans le futur il est nécessaire de supprimer l'interférence à NH₃, il faudra alors travailler avec un catalyseur capable d'oxyder NH₃ sélectivement en N₂ et non pas en NO_x.

IV.5 Minimalisation de la perte de réponse vis-à-vis des NO_x

Nous avons observé dans les sections précédentes que le dépôt d'une couche catalytique sur le capteur conduit à une forte diminution de la réponse aux NO et, particulièrement, NO₂ (Figure IV – 32). A titre d'exemple, à 520 °C, la réponse d'un capteur à 200 ppm de NO₂ sans filtre atteint d'environ -75 mV, alors qu'elle ne vaut plus que ~ -15 mV pour un capteur FM5.

Effectivement, en absence d'un filtre, la réponse du capteur à NO et NO₂ est principalement gouvernée par le potentiel mixte qui s'établit aux électrodes (voir chapitre 3). Ce potentiel mixte est fortement lié à l'activité électrochimique de l'électrode (réduction électrochimique de O₂ en O₂⁻ et oxydation électrochimique de NO en NO₂). Bien entendu, l'activité catalytique de l'électrode va interférer sur ses propriétés électrochimiques en modifiant la concentration d'espèces électroactives adsorbées (O, NO et NO₂). Par conséquent il est nécessaire d'avoir une grande différence en activité catalytique et électrochimique entre les deux électrodes dont la différence de potentiel (mixte) est mesurée pour obtenir une comparativement grande sensibilité. Dans le cas d'absence d'un filtre catalytique, cette différence de l'activité catalytique atteint un maximum à 450 °C pour NO et NO₂ (Figure III -24, Figure III -25, chapitre 3).

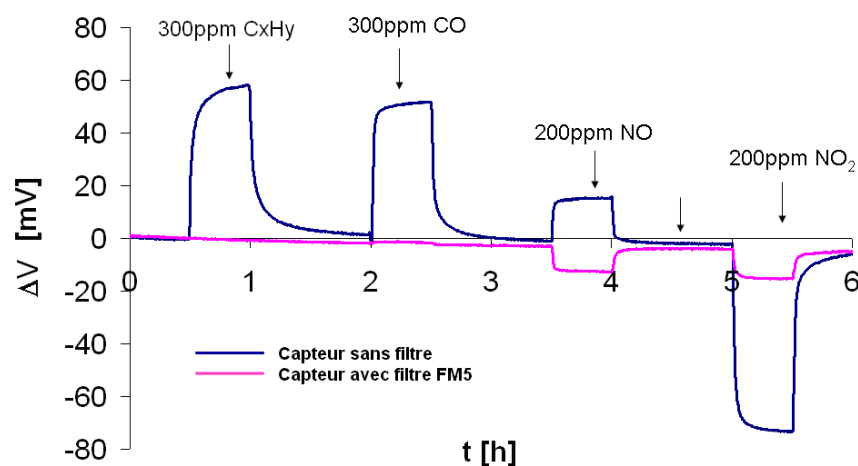


Figure IV - 32: Comparaison des réponses d'un capteur sans filtre avec celles d'un capteur équipé d'un filtre FM5 (Atmosphère de mesure: 300 ppm de C_xH_y, 300 ppm de CO, 200 ppm de NO et 200 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 520 °C).

Par contre en présence d'un filtre catalytique, un rapport NO/NO₂ est fixé selon l'équilibre thermodynamique. A 450 °C, le rapport NO/NO₂ est proche de 1,6 en présence de 12 % de O₂. Par conséquent, les réponses à NO et NO₂ pourraient ainsi s'annuler partiellement puisque elles sont opposées (positive pour NO et négative pour NO₂). Néanmoins, comme la sensibilité du capteur à NO₂ est plus forte, une petite réponse négative est obtenue.

Afin de vérifier à quel point la réponse à NO et NO₂ peut s'annuler, nous avons testé un capteur sans filtre en présence de différents rapports NO/NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O à 450 °C (Figure IV – 33). Nous observons que la réponse relative à 100 ppm NO et de NO₂ a en valeur absolue une grandeur similaire (~40 mV). Cependant en cas de coexistence

de NO et NO₂ les valeurs ne sont pas additives. Dans le cas d'un rapport 1 entre les deux gaz, une réponse négative de -10 mV a été enregistrée. Quand le rapport s'approche du rapport d'équilibre NO/NO₂ (62/38 théorique à 450°C, mais expérience effective réalisée à 64/36), la réponse relative est très faible (~ -4 mV).

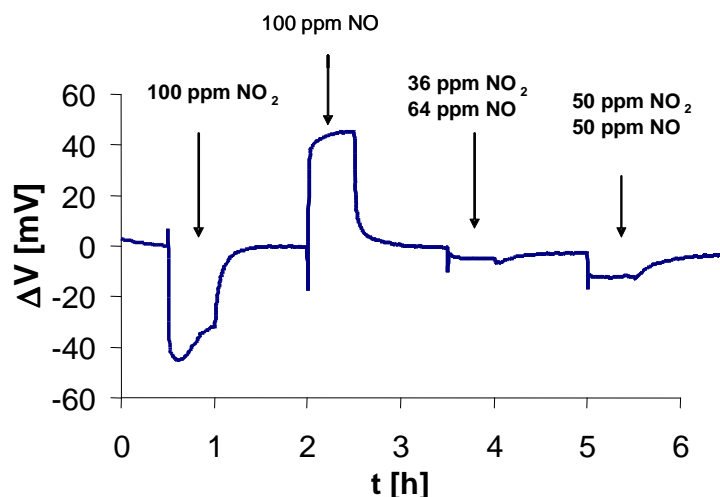


Figure IV - 33: Variation de la réponse d'un capteur sans filtre en fonction du rapport NO/NO₂
(Atmosphère de mesure: 50-100 ppm de NO, 36-100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Quand le test est répété dans les mêmes conditions à 500 °C (Figure IV-34), nous notons que le capteur est plus sensible à NO₂ qu'à NO (réponse relative : -40 mV et +27 mV respectivement). Pour le même rapport NO/NO₂ (64/36) une réponse relative plus grande a été obtenue (-12 mV au lieu de -4 mV). La réponse du capteur exposé au rapport NO/NO₂=3,2 est très faible et vaut -3 mV.

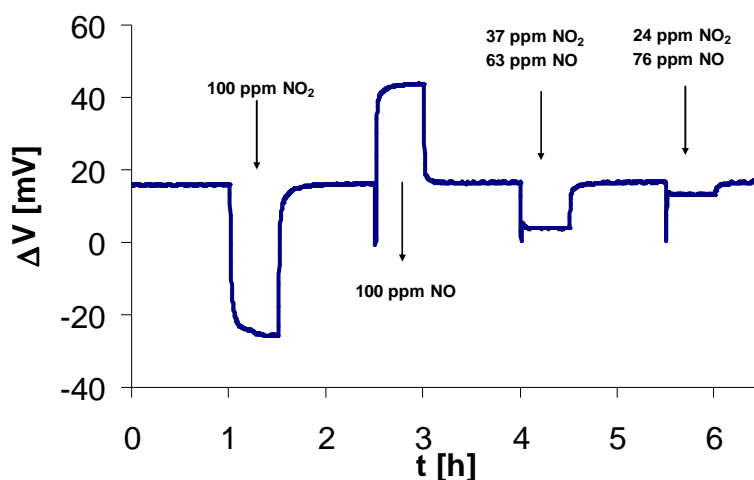


Figure IV - 34: Variation de la réponse d'un capteur sans filtre en fonction du rapport NO/NO₂
(Atmosphère de mesure: 63-100 ppm de NO, 24-100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 500 °C).

Selon ces résultats, il semble que la perte de réponse du capteur vis-à-vis à NO ou NO₂ respectivement n'est pas liée à une perte de sensibilité. Le filtre entraîne simplement une modification du rapport NO/NO₂ et donc des taux de recouvrement en espèces électroactives (O, NO et NO₂) à la surface des électrodes, ce qui modifie les potentiels mixtes et donc la réponse du capteur.

IV.5.1 Catalyseur déporté en amont du capteur

Dans l'aspect discuté auparavant, pour un capteur possédant un filtre catalytique, une perte de réponse relative à NO ou NO₂ est inévitable dans nos conditions (température du capteur entre 450–500 °C, 12 % de O₂), car la réponse globale du capteur aux oxydes d'azote est affaibli du fait des réponses opposés de NO et NO₂. Afin de minimiser cette perte, une possibilité est de créer une différence de température [20] entre le capteur et le filtre catalytique, dans le but de fixer le rapport entre NO et NO₂ à une valeur favorable pour la détection. Nous allons par la suite étudier l'influence de la température du filtre catalytique sur la réponse du capteur. Ces expériences ont été réalisées en plaçant un catalyseur sous forme de poudre en amont du capteur. Le dispositif expérimental utilisé pour cette expérience correspond à celui décrit dans la section II.2.2. Il a été modifié afin d'introduire un lit catalytique en poudre placé dans un réacteur à lit fixe en amont du capteur (Figure IV-35).

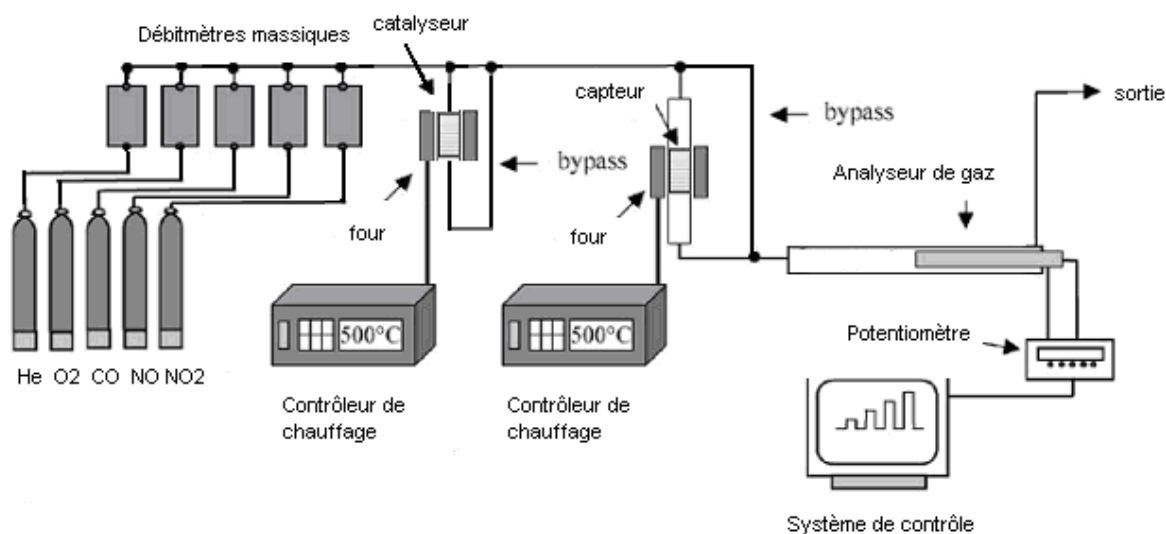


Figure IV - 35: Dispositif expérimental utilisé pour les expériences avec un catalyseur en amont.

Une masse de 200 mg du catalyseur commercial FM2 a été placée dans un réacteur en quartz chauffé par un four (300-550 °C). Le capteur consiste en un tube en YSZ à la surface externe duquel une électrode d'or et une électrode de platine sont exposées à la même atmosphère. La température du capteur peut être contrôlée séparément de celle du catalyseur. Dans nos expériences, elle a été maintenue constante à 400 °C puis à 500 °C. L'atmosphère gazeuse a été régulée avec un débit de 3 l/h. Elle contient 320 ppm de NO, 12 % de O₂ dilués dans l'hélium. Le mélange réactionnel a trois possibilités de passage. Soit il passe seulement sur le catalyseur, soit il passe seulement sur le capteur, soit il passe d'abord sur le catalyseur puis sur le capteur. Dans tous les cas, la composition du mélange réactionnel est analysée par un micro-chromatographe (VARIAN CP2003) et un analyseur infra-rouge (NGA MLT Emerson) en sortie du dispositif.

La figure IV - 36 montre la variation de la conversion de NO en NO₂ en fonction de la température du catalyseur et de celle du capteur. Quand le mélange réactionnel ne passe que par le catalyseur, la conversion de NO en NO₂ suit approximativement l'équilibre thermodynamique entre 300 et 400 °C. Ainsi une forte conversion en NO₂ est observée à basse température. A une température supérieure à 400 °C, la conversion en NO₂ est supérieure à celle prévue par l'équilibre thermodynamique. Il est possible qu'il y ait soit un refroidissement du gaz dans les tubes (2 m) qui lie le catalyseur avec le capteur ce qui conduit à une conversion supplémentaire en NO₂, soit nous n'avons pas laissé assez du temps au système pour la stabilisation.

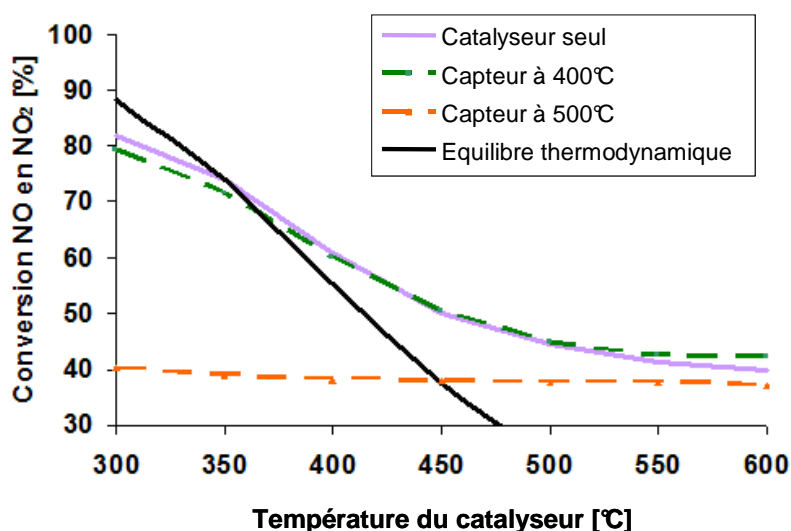


Figure IV - 36: Variation de la conversion de NO en NO₂ en fonction de la température du catalyseur et de celle du capteur (Atmosphère de mesure: 320 ppm de NO à l'entrée en présence de 12 % de O₂; Débit: 3 l/h; T (réacteur): 400 °C/500 °C, T (catalyseur): 300 -600 °C).

Quand la température du capteur est maintenue à 400 °C puis à 500 °C, une conversion de 36 % et 38 %, respectivement, est observée en absence d'un catalyseur. Dans le cas où le mélange réactionnel passe à la fois par le catalyseur et ensuite sur le capteur, la conversion finale est dépendante de la température du capteur. Lorsque le capteur est chauffé à 400 °C, la conversion finale de NO en NO₂ n'est pas modifiée par le capteur. Par contre, elle est fortement modifiée quand la température du capteur est régulée à 500 °C. La conversion de NO en NO₂ est stable autour de 40 %, valeur qui semble fixée par l'activité catalytique des électrodes du capteur à 500 °C. Par conséquent, le rapport NO/NO₂ fixé par l'équilibre thermodynamique par le catalyseur, est à nouveau modifié par le capteur.

La variation de la réponse en fonction de la température du catalyseur à une température fixe du capteur a été également suivie dans cette expérience (Figure IV - 37). En l'absence du catalyseur, une réponse de +18 mV à 320 ppm de NO est observée à une température du capteur de 400 °C et +8 mV à 500 °C. Cette observation correspond tout à fait aux résultats obtenus dans le chapitre III.

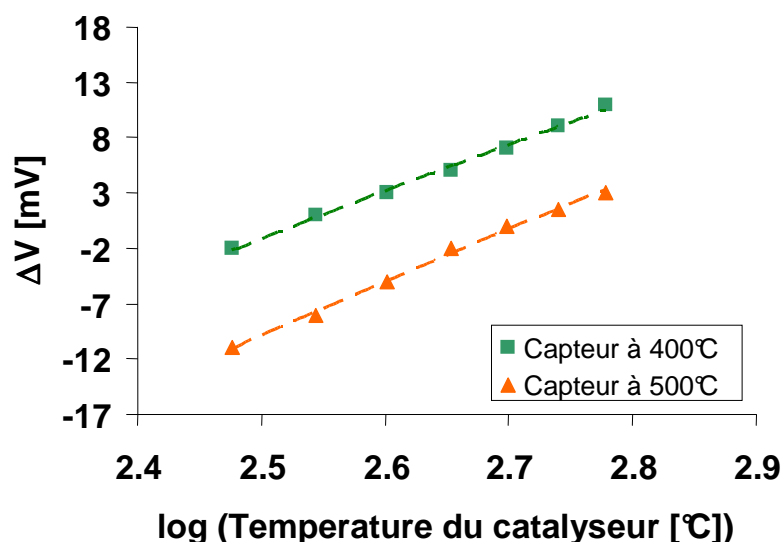


Figure IV - 37: Variation de la réponse en fonction de la température du catalyseur (Atmosphère de mesure: 320 ppm de NO à l'entrée en présence de 12 % de O₂; Débit: 3 l/h; T (réacteur): 400 °C/500 °C, T (catalyseur): 300-600 °C).

En ajoutant un catalyseur, une variation logarithmique de la réponse en fonction de la température est observée quelle que soit la température du capteur (450 °C ou 500 °C). Quand le catalyseur est chauffé à 300 °C, nous constatons que la réponse du capteur maintenu à 400 °C est diminuée à -2 mV, alors que pour le capteur à 500 °C une réponse de -12 mV est obtenue. En considérant que le rapport d'équilibre thermodynamique NO/NO₂ vaut 0,12 à 500 °C et que la

réponse à NO_2 est négative, ce résultat semble assez logique. Pour une température du catalyseur plus haute jusqu'à 600 °C, nous obtenons une réponse de +11 mV et +3 mV respectivement pour le capteur chauffé à 400 °C et 500 °C. A 600 °C l'équilibre thermodynamique prévoit un rapport 9 entre NO et NO_2 , ce qui explique que la réponse soit positive.

Pour mieux visualiser le rapport entre la réponse du capteur et la température du catalyseur, la variation de la sensibilité (en %) est calculée en prenant le rapport de la valeur absolue de la réponse du capteur avec le catalyseur en amont avec celle sans le catalyseur à une température fixée (Variation de sensibilité = ΔV (avec catalyseur)/ ΔV (sans catalyseur)*100 (Figure IV - 38). Selon la figure 38, quand le capteur est maintenu à 500 °C et la température du catalyseur est fixée à 300 °C (rapport $\text{NO}/\text{NO}_2 < 1$), la sensibilité aux NO_x augmente de 40 % grâce à la présence du catalyseur.

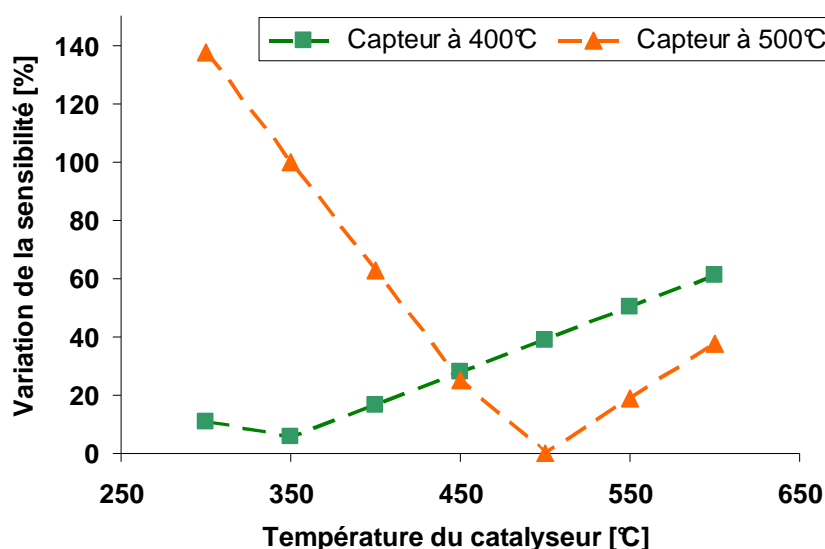


Figure IV - 38: Variation de la sensibilité aux oxydes d'azote du capteur en fonction de la température du catalyseur (Atmosphère de mesure: 320 ppm de NO à l'entrée en présence de 12 % de O_2 ; Débit: 3 l/h; T (réacteur): 400 °C/500 °C, T (catalyseur): 300 -600 °C).

En plus de la réponse du capteur aux NO_x , nous nous sommes intéressés au comportement du capteur avec un catalyseur en amont lorsque le mélange gazeux contient du CO , du propène et du propane. La température du capteur a été fixée à 500 °C alors que celle du catalyseur est maintenue à 300 °C. Le catalyseur est capable de complètement oxyder le monoxyde de carbone et le propène dans ces conditions. Par contre, le propane n'est complètement oxydé qu'à partir de 400 °C (Figure IV - 39).

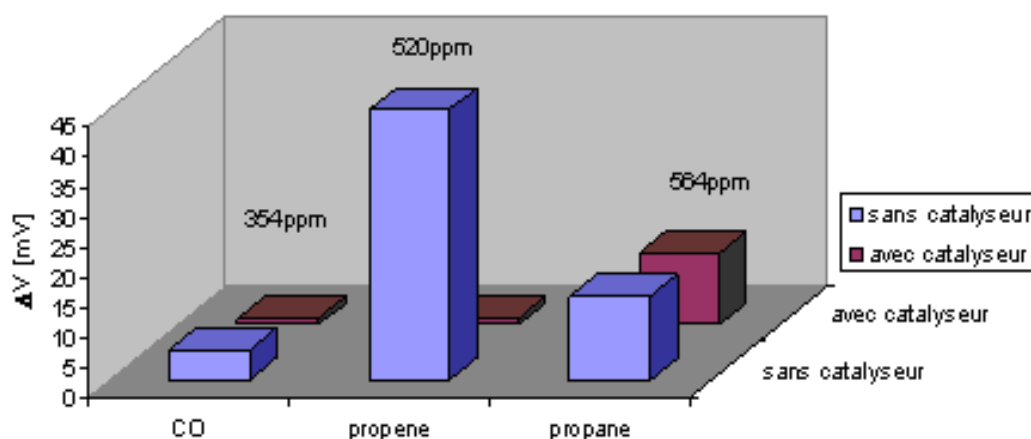


Figure IV - 39: Comparaison de la FEM du capteur sans et avec catalyseur en amont en présence de CO, propane ou propène (Atmosphère de mesure: 354 ppm de CO, 520 ppm de propène, 564 ppm de propane en présence de 12 % de O₂; Débit: 3 l/h; T (réacteur): 500 °C, T (catalyseur): 300 °C).

La présence d'un catalyseur maintenu à 300 °C ne modifie pas significativement la réponse du capteur Pt/YSZ/Au au propane. Cependant, même si la sensibilité du capteur sans catalyseur au propane est beaucoup plus faible que celle au propène, comme nous l'avons déjà montré précédemment, la réponse reste non négligeable. Il est donc nécessaire de chercher un catalyseur d'oxydation qui arrive à convertir complètement le propane entre 300°C et 350°C.

IV.6 Discussion de l'effet du filtre catalytique sur la réponse du capteur

Afin d'encore mieux étudier le rôle du filtre sur la réponse du capteur, une série de capteurs équipés de filtres FM5 a été préparée. Le filtre catalytique a été déposé soit sur l'électrode de platine soit sur l'électrode d'or. L'électrode non recouverte est donc directement en contact avec les gaz. Cette démarche a été poursuivie dans le but de considérer séparément l'effet de la couche catalytique sur la réponse électrique de chaque électrode prise individuellement.

Un test standard sous CO, NO₂ et NO a été effectué à 450 °C en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de vapeur de H₂O (Figure IV - 40). Lorsque le filtre catalytique n'est déposé que sur l'électrode de platine (Pt_{couvert}), la réponse du capteur n'est pas significativement différente

de celle sans filtre. Une réponse positive pour les gaz réducteurs (CO, NO) et une réponse négative pour le gaz oxydant NO_2 est observée.

Cependant, quand la couche catalytique est déposée sur l'électrode d'or ($\text{Au}_{\text{couvert}}$), la réponse électrique change complètement. Notons que la réponse à CO est devenue légèrement négative alors que celle au NO_2 est positive. Globalement, le capteur présente de très faibles sensibilités qui sont encore inférieures à celle observées quand les deux électrodes sont couvertes avec le filtre FM5. Dans le cas du monoxyde de carbone, cette différence dans le comportement du capteur peut être expliquée par le fait que l'électrode qui est couverte par un filtre catalytique ne voit que l'oxygène et le CO_2 (gaz non réactif à l'électrode), car la totalité du CO est oxydée par le filtre. Dans le même temps, l'électrode non recouverte est exposée au CO et à O_2 . Donc, quand l'électrode d'or est couverte par le filtre FM5, le potentiel mixte ne peut que se développer sur l'électrode de platine. Toutefois l'électrode de platine est très active pour l'oxydation chimique de CO ce qui conduit en outre à un potentiel mixte faible, et ainsi à une petite réponse relative.

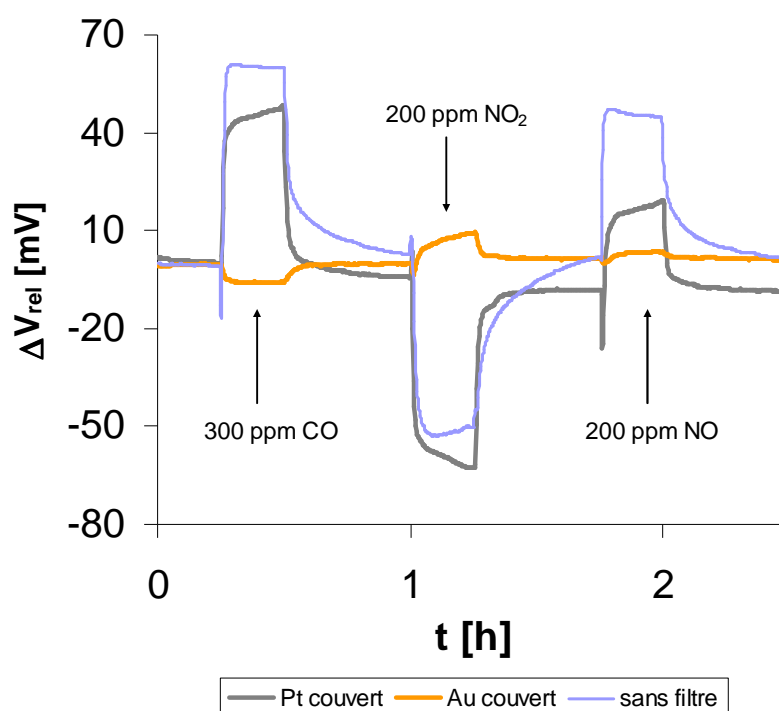


Figure IV - 40: Réponses des capteurs avec seulement une électrode couverte à CO, NO et NO_2 .
(Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 200 ppm de NO, 200 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

Cette constatation est assez intéressante, car elle nous permet de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le chapitre III pour les capteurs à deux atmosphères. A titre d'exemple, nous allons les comparer pour le cas de 300 ppm de CO dans 12 % d'oxygène. Les résultats des

systèmes à deux atmosphères (Pt/YSZ/Ref et Au/YSZ/Ref) nécessaires pour la comparaison sont rappelés dans le tableau IV- 4 pour deux atmosphères gazeuses : CO/O₂ : 300 ppm/12 % et 12 % de O₂ seul.

Afin de comparer la réponse du capteur monochambre avec les réponses des systèmes à deux atmosphères, nous rappelons que le calcul suivant est utilisé:

$$\Delta V_{bi,g} = \Delta V_{bi}(\text{Pt/YSZ/Ref}) - \Delta V_{bi}(\text{Au/YSZ/Ref}) \quad (\text{E.IV.10})$$

En plus, nous considérons que la totalité le CO est oxydée en CO₂ (ainsi un gaz auquel le capteur ne répond pas) après le passage du filtre FM5 à 450 °C.

Quand l'électrode de platine est masquée par le filtre FM5 et par conséquence, ne voit que l'oxygène d'après notre hypothèse, la valeur correspondante ΔV_{bi} d'un système bichambre (Pt/YSZ/Ref) sous 12% d'oxygène est donc égale à - 7 mV ; celle de l'électrode d'or correspondant au système (Au/YSZ/Ref) exposé à 300 ppm de CO en présence de 12 % de O₂ est de -120 mV. Nous obtenons donc une réponse calculée $\Delta V_{bi,g}$ de +113 mV. De la même façon, une valeur de -85 mV est calculée pour le cas de l'électrode d'or masquée (Tableau IV - 4).

Tableau IV – 4: Calcul de la réponse d'un capteur avec une électrode masquée avec un catalyseur à partir des résultats des capteurs bichambres.

	300 ppm de CO/ 12 % O ₂	12 % de O ₂
Pt/YSZ/Ref	-90 mV	-7 mV
Au/YSZ/Ref	-120 mV	-5 mV
→ Pt/YSZ/Ref (12 % de O ₂) – Au/YSZ/Ref (300 ppm CO/ 12 % de O ₂) = 113 mV		
→ Pt/YSZ/Ref (300 ppm de CO/ 12 % de O ₂) – Au/YSZ/Ref (12 % de O ₂) = -85 mV		

Même si ces valeurs théoriques en valeurs absolues s'écartent significativement de celles mesurées (en raison de la différence entre les réacteurs en deux atmosphères et le capteur monochambre), la même tendance est observée (Figure IV - 40).

Le rôle du filtre consiste donc principalement à changer l'atmosphère gazeuse à laquelle les électrodes sont soumises. Nous rappelons qu'afin d'obtenir un capteur monochambre qui est sensible à un gaz réducteur/oxydant, il est nécessaire que les deux électrodes possèdent une activité catalytique fortement différente. Cependant, quand un filtre catalytique est utilisé, comme présenté dans le cas ci-dessus, la nature de l'électrode qui est couverte devient moins importante. En d'autres mots, si nous cherchons à détecter le CO, il est possible d'éviter l'utilisation d'une

électrode en platine qui est assez coûteuse et de la remplacer par une électrode d'or couverte par un filtre catalytique. Selon les données du tableau IV – 4, il est possible de calculer une réponse théorique de +115 mV ($= -5 - (-120)$).

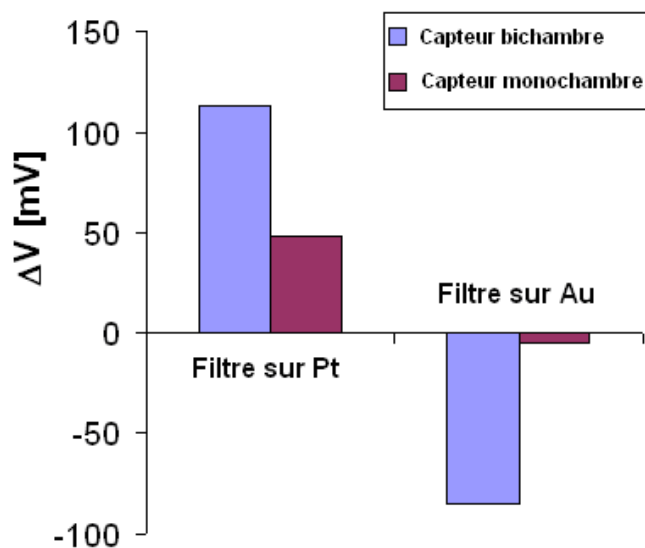


Figure IV - 41: Comparaison des réponses à CO d'un capteur monochambre (Pt/YSZ/Au) avec une électrode recouverte d'un filtre FM 5 avec celle calculé à partir des capteurs à 2 atmosphères (Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO en présence de 12 % de O₂; T: 450 °C).

Conclusions

Les études menées sur la performance catalytique du filtre actif en fonction notamment du rôle de la nature du support et du pourcentage massique de Pt ont permis de développer deux formulations de filtres (FM5, M1) qui valident la conception d'un filtre permettant de s'affranchir ou de diminuer fortement la réponse aux gaz polluants (notamment CO, H₂, C_xH_y et des faibles teneurs de NH₃) qui pourraient parasiter la réponse aux NO_x. Cependant le choix de la température du capteur est crucial pour la réussite de cette démarche. En général, une température supérieure à 500 °C semble être nécessaire pour éliminer tous les polluants, particulièrement le propène et NH₃.

Les filtres développés permettent également de fixer le rapport NO/NO₂ proche de l'équilibre thermodynamique, de telle sorte que la réponse du capteur à une température connue correspond à un rapport NO/NO₂ connu. Cependant, il a été constaté au cours des tests que

l'application d'un filtre catalytique amène à une perte de réponse relative aux NO_x . Elle est significativement inférieure à celle obtenue par un capteur sans filtre à la même concentration de NO ou NO_2 seule, dans la gamme de température où nous travaillons (450 °C -500 °C). Cette perte de réponse relative est liée au fait que la réponse du capteur à NO et à NO_2 est de sens opposé et conduit par conséquent à une annulation partielle de réponse.

Théoriquement, il est possible que la perte de réponse relative contienne également une perte liée au fait que le mélange gazeux amené par le filtre catalytique soit proche de l'équilibre thermodynamique en amont de l'élément sensible ; il n'y a donc théoriquement plus de possibilité d'action catalytique des électrodes qui sont exposées à une même atmosphère à l'équilibre thermodynamique [20]. Cependant une perte de sensibilité du capteur n'a pas pu être décelée.

Une fois la sélectivité du capteur atteinte, le nouvel enjeu sera l'amélioration de la sensibilité.

Références

- [1] S. Kitsukawa, H. Nakagawa, K. Fukuda, S. Asakura, S. Takahashi et T. Shigemori, *Sensors and Actuators B, Chemical* 65, 1-3 (2000) p. 120
- [2] M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank et H. Meixner, *Sensors and Actuators B* 69, 1-2 (2000) p. 205
- [3] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics* 1, 3-4 (1980) p. 319
- [4] E. Logothetis, M. Hurley et W. Kaiser, *Proceeding 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux (1986) p. 175
- [5] C. D. Feng, Y. Shimizu et M. Egashira, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) p. 220
- [6] B. Fruhberger, N. Striling, F.G. Grillo, S. Ma, D. Ruthven, R.J. Lad et B.G. Fredrick, *Sensors and Actuators B* 76 (2001) p. 226
- [7] N. Szabo and P. Dutta, *Sensors and Actuators B* 88 (2003) p. 168
- [8] J. Brunet, L. Spinelle, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, M. Bouvet, C. Varenne, B. Lauron et A. Hamwi, *Organic Electronics* 11, 7 (2010) p. 1223

-
- [9] T. Takahashi, N. Ogawa, T. Yoshida et Y. Katsuda, NO_x sensor, USPatent, US 5705129A (1998)
- [10] C. Pijolat, J.P. Viricelle, G. Tournier et P. Montmeat, Thin Solid Films 490, 1 (2005) p. 7
- [11] P. Montmeat, C. Pijolat, B. Riviere, G. Tournier et J.P. Viricelle, Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems 21 (2002) p. 113
- [12] C.D. Feng, Y. Shimizu et M. Egashira, Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) p. 220
- [13] N.F. Szabo et P.K. Dutta, Sensors and Actuators B 88 (2003) p. 168
- [14] Véronique Coillard, Hélène Debéda, Claude Lucat et Francis Ménil, Sensors and Actuators B 78, 1-3 (2001) p. 113
- [15] M. Ono, K. Shimanoe, N. Miura et N. Yamazoe, , Solid State Ionics 136/137 (2000) p. 583
- [16] P.K. Dutta et J.C. YANG, High temperature total NO_x sensor, US7611613B2 (2009)
- [17] S. Benard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux et A. Giroir-Fendler, Applied Catalysis B 55, 1 (2005) p. 11
- [18] R. Burch, J.A. Sullivan et T.C. Watling, Catalysis Today 42 (1998) p. 1
- [19] R.Giles, N. W. Cant, M. Kögel, T. Turek et D. L. Trimm, Applied Catalysis B 25, 2-3 (2000) p. L75
- [20] P.K. Dutta et J.C. Yang, NO_x sensor with improved selectivity and sensitivity, WIPO Patent Application WO/2008/103311 (2008)

Chapitre V

CAPTEURS FONCTIONNANT SOUS POLARISATION ELECTRIQUE

La possibilité de modifier l'activité catalytique d'électrodes et ainsi la sélectivité du capteur potentiométrique par l'application d'un courant sera discutée dans ce chapitre. Nous allons également étudier l'influence de différentes variables comme la température, la nature et la concentration des polluants, le taux d'oxygène et la configuration du capteur sur l'effet de la polarisation électrique.

CHAPITRE V CAPTEURS FONCTIONNANT SOUS POLARISATION ELECTRIQUE

Chapitre V	156
V.1 Principe de fonctionnement et mécanismes proposés par la littérature	158
V.2 Etude du mécanisme	162
V.3 Impact de la polarisation sur la réponse du capteur.....	167
V.3.1 Etude des réponses du capteur sous polarisation positive (Au = cathode) à NO et NO ₂	172
V.3.2 Réponses du capteur aux gaz réducteurs sous polarisation électrique.....	176
V.3.3 Influence de la pression partielle d'oxygène.....	178
V.4 L'effet d'une polarisation négative (Au = anode) sur la réponse du capteur	180
V.5 Etude de l'influence de la nature des électrodes et de leur positionnement.....	185
V.6 Effet de la polarisation sur la réponse d'un capteur composé d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique.....	192
V.7 Effet combiné de la polarisation électrique et du filtre catalytique sur la réponse du capteur.....	195
Conclusions.....	199
Références.....	200

V.1 Principe de fonctionnement et mécanismes proposés par la littérature

Bien que le dispositif d'un capteur potentiométrique possédant un filtre catalytique montré dans le chapitre IV permette une détection sélective aux NO_x , sa faible sensibilité est une contrainte majeure pour une application réelle. Cette faible sensibilité trouve son origine en grande partie dans le fait que le capteur réponde aux deux polluants NO et NO_2 mais de manière opposée si bien que le signal résultant reste faible. Par conséquent, si le capteur pouvait être sélectif qu'à NO ou NO_2 , la sensibilité pourrait être significativement augmentée.

Pour atteindre ce but, plusieurs auteurs dans la littérature ont proposé de polariser les éléments sensibles en appliquant un courant ou un potentiel continu [1], [2], [3], [4]. Ce fonctionnement du capteur exige dans la majorité des cas trois électrodes, à savoir une électrode auxiliaire, une électrode de travail et une électrode de référence. L'électrode auxiliaire sert à appliquer le courant ou le potentiel. Le courant circule alors entre cette électrode auxiliaire et l'électrode de travail. En parallèle, un signal électrique (différence de potentiel) est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Mais une configuration à deux électrodes est également possible [1], [4]. Dans ce dernier cas, un changement de la différence de potentiel entre deux électrodes est mesuré en imposant la circulation d'un courant entre ces deux électrodes. Le matériau le plus souvent utilisé pour l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire est le platine, pour l'électrode de travail un oxyde est souvent choisi, comme CdCr_2O_4 [1], Nd_2CuO_4 [2] et $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$ [4].

Le principe de fonctionnement d'un capteur polarisé est expliqué en se basant sur les travaux du groupe du Prof. Miura [1]. Un capteur planaire à trois électrodes, exposées sous la même atmosphère, a été employé (Figure V - 1). En appliquant un potentiel (V_{s-c}) entre l'électrode auxiliaire (CE en Pt) et l'électrode de travail (SE en Pt recouverte par une couche de CdCrO_4) une réponse sélective soit à NO soit à NO_2 est obtenue selon le potentiel imposé. La réponse (E_s) est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (RE) à 500 °C. En ce qui concerne le mécanisme, les auteurs considèrent que les polluants NO et NO_2 donnent lieu aux réactions électrochimiques suivantes :



En appliquant une polarisation anodique ou cathodique, ces réactions peuvent être promues ou inhibées. Par exemple, en appliquant une polarisation positive de + 100 mV, on peut obtenir une réponse à NO seulement. A l'opposé, avec une polarisation négative (-60 mV), le dispositif répond majoritairement à NO₂ (Figure V – 1c).

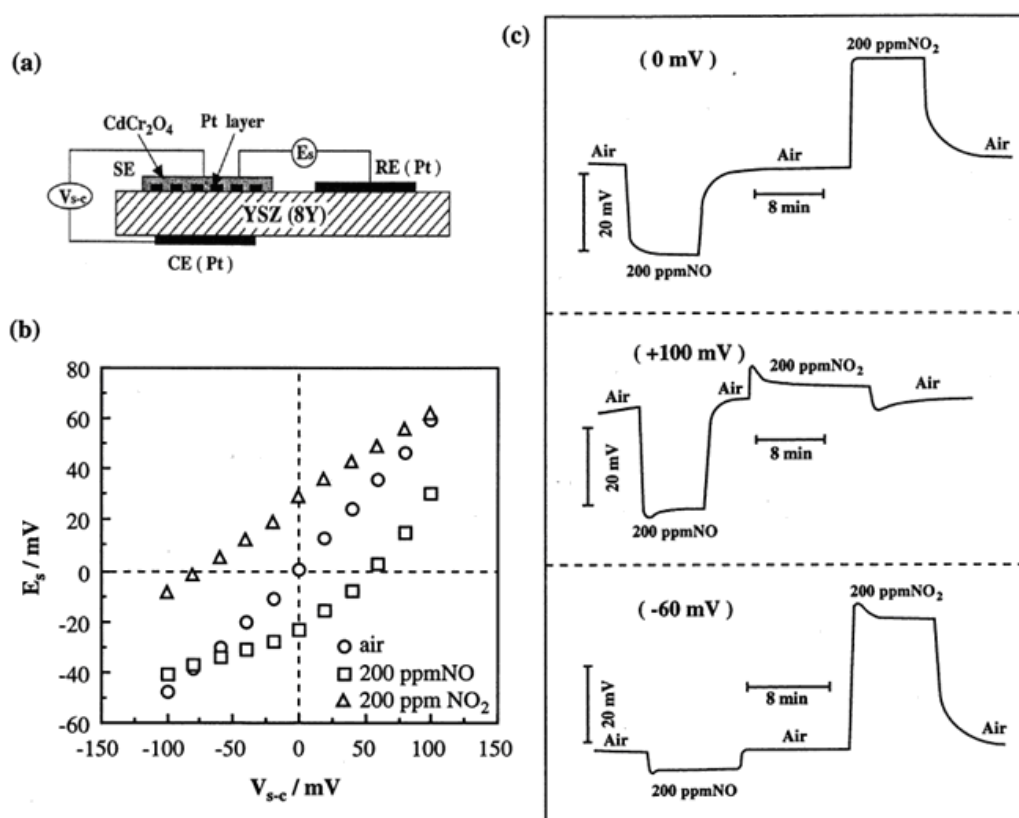


Figure V - 1: Un capteur à trois électrodes pour une détection sélective à NO ou NO₂: (a) Dispositif; (b) Variation de la réponse du capteur en fonction du potentiel appliqué aux 200 ppm de NO et 200 ppm de NO₂ dans l'air à 500 °C; (c) Réponse du capteur aux 200 ppm de NO et 200 ppm de NO₂ sous polarisation de 0 mV, +100 mV et -60 mV à 500 °C [1].

Une approche plus élargie a été proposée par le groupe du Dr. West [4], qui travaille sur un dispositif planaire à deux électrodes LSC (La_{0.85}Sr_{0.15}CrO₃)/Pt déposées sur un électrolyte YSZ (8 mol%). Dans leurs travaux, il est considéré que la réponse du capteur est modifiée afin de maintenir le courant (ou potentiel) appliqué constant. Les auteurs émettent l'hypothèse que les porteurs de charge sont soit des électrons (pour l'électrode) ou des ions oxygène (dans YSZ). Quand une polarisation positive est appliquée entre l'électrode oxyde et l'électrode de Pt

(migration des ions oxygène vers l'électrode pérovskite), les réactions d'oxydation électrochimique de NO (V.1) et de O^{2-} (V.3) peuvent se produire sur la pérovskite :



En même temps sur l'électrode de platine les réactions de réduction électrochimique suivantes peuvent se dérouler en parallèle de la réaction V.2 :



Le courant imposé entre les deux électrodes est généré par ces réactions. Pour une valeur de courant imposée, le potentiel qui s'établit correspond à l'énergie nécessaire au système électrochimique pour produire le courant demandé. Ce potentiel est donc directement relié à la cinétique des réactions d'électrode. Lors de l'introduction de 450 ppm de NO ou NO_2 (Figure V - 2) la réponse relative est toujours positive pour un courant négatif appliqué (l'électrode LSC est polarisée négativement par rapport à l'électrode de Pt). Pour un courant positif appliqué, la réponse relative est toujours négative à NO avec un minimum (maximum en valeur absolue) vers 16 μA . En ce qui concerne NO_2 , la réponse relative diminue de façon continue lorsque le courant augmente et elle devient négative à partir de +16 μA .

Pour expliquer ces résultats, les auteurs considèrent principalement les réactions électrochimiques opposées E.V.1, E.V.2. Pour un courant négatif, NO est oxydé selon E.V.1 sur l'électrode sur l'électrode platine, et à l'opposé NO_2 est réduit selon E.V.2 sur l'électrode oxyde. Selon les auteurs, l'introduction de NO ou NO_2 diminue donc la résistance de l'élément sensible, ce qui entraîne une augmentation du potentiel mesuré V_{meas} (diminution en valeur absolue) et donc de la réponse relative ΔV pour maintenir un courant fixé, cette augmentation étant d'autant plus forte que le courant négatif diminue (augmentation en valeur absolue).

Dans le cas opposé, pour une polarisation positive de l'électrode oxyde, les réactions sont inversées sur chacune des deux électrodes, mais ceci doit conduire globalement aussi à une diminution de la résistance de l'élément sensible et donc à une réponse relative négative, compte

tenu du sens de polarisation. Ceci est vrai pour NO, mais pas pour NO₂ aux faibles courants ($I < +16 \mu\text{A}$). Les auteurs affirment que les mécanismes liés à ce comportement sont difficiles à comprendre et restent à étudier.

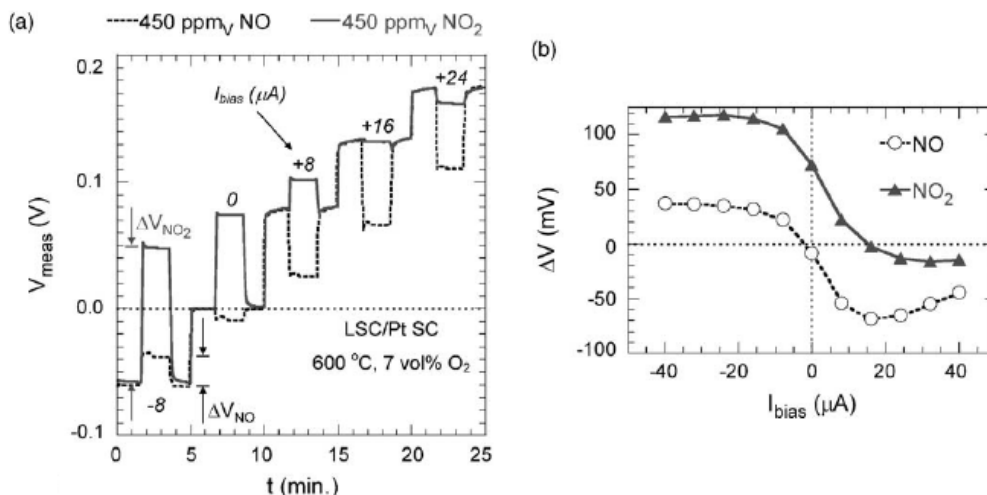


Figure V - 2: (a) Réponse d'un capteur planaire à deux électrodes (LSC/Pt) à NO et NO₂ sous différents courants de polarisation en présence de 450 ppm de NO ou de NO₂ dans 7 vol. % de O₂ à 600 °C et (b) réponse relative à 450 ppm de NO ou de NO₂ en fonction du courant appliqué [4].

Les recherches récentes du groupe du Prof. Garzon et al. [5], [6], ont confirmé la modification de la résistance de polarisation des électrodes en présence de gaz réducteurs et oxydants. Ainsi selon eux, la réponse aux NO_x peut être expliquée par un effet cumulé du potentiel mixte en circuit ouvert et de la surtension sous polarisation. De plus ils ont étudié l'influence de la polarisation sur d'autres gaz d'échappement que les NO_x, comme notamment le CO, des hydrocarbures et NH₃. En appliquant un courant positif, ils ont observé une baisse de la réponse du capteur (Figure V - 3) aux hydrocarbures due à la réduction de résistance, et à l'opposé une augmentation de la réponse à NO, NO₂ et NH₃. A un niveau du courant approprié cette réponse réduite annule la réponse des hydrocarbures, due au potentiel mixte en circuit ouvert, et permet d'obtenir un capteur sélectif aux NO_x et à NH₃.

Naturellement il est également possible travailler avec un mode ampérométrique, ainsi d'imposer un potentiel et mesurer un courant [1], [7], [8]. Cependant, le mode ampérométrique nécessite une température élevée (>500 °C) qui n'est pas favorable pour la sensibilité de notre système. En plus, pour les systèmes de hautes impédances comme le nôtre, le courant mesuré sera très faible (quelques dizaines à centaines de nA), ainsi plus facilement perturbé par des interférences. Pour ces raisons, la polarisation dans le mode potentiométrique semble plus adaptée pour notre système.

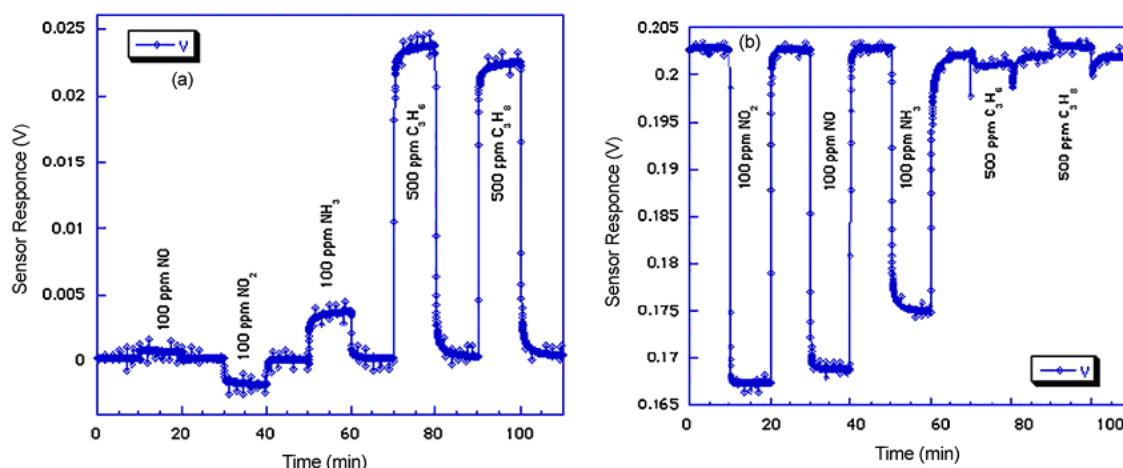


Figure V - 3: Réponse d'un capteur monocambre La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃/YSZ/Pt aux différents gaz (a) en circuit ouvert; (b) sous polarisation positive (Pt = anode) de 1,4µA à 550 °C [5].

V.2 Etude du mécanisme

Après l'étude de la littérature, qui laisse encore beaucoup de questions ouvertes au sujet des mécanismes, notre premier objectif est de vérifier à quel point l'oxydation électrochimique de NO et la réduction électrochimique de NO₂ peuvent être modifiées par l'application d'un courant.

L'application d'un courant (ou un potentiel) positif conduit à une migration des ions de l'électrolyte solide (O²⁻ dans le cas de YSZ) vers l'interface électrolyte/électrode. Ces ions s'adsorbent en surface de l'électrode et peuvent réagir avec un réactif réducteur (hydrocarbure par exemple). La vitesse de migration des ions oxygène à travers la membrane électrolyte est décrite par la loi de Faraday, résumée par l'équation suivante:

$$r = \frac{I}{nF} \quad (\text{E.V.6})$$

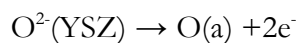
I : courant [A]

r : vitesse des ions oxygène [mole/s]

F : constante de Faraday [96 485 C mole⁻¹]

n: électrons transférés par ion

La réaction qui se déroule aux points triples est la réaction E.V.3:



Afin de réaliser notre étude, le dispositif « capteur à deux atmosphères » décrit dans le chapitre II dans la section II.2 a été utilisé. Le capteur à deux atmosphères consiste dans ce cas en un tube de YSZ avec une électrode de platine (METALOR) déposée à l'intérieur du tube et soumise à de l'air (électrode de référence) ainsi que d'une électrode d'or (METALOR) exposée au mélange de gaz à étudier, déposée à l'extérieur du tube (électrode de travail). On a donc un système Au /YSZ / Pt (ref). La surface des électrodes s'élève à environ 35 cm².

Un courant est appliqué entre l'électrode de référence (Pt) et l'électrode de travail (Au, Figure V - 4) par un potentiostat (VOLTALAB). L'électrode de référence sert ainsi en même temps également de contre électrode. La réponse mesurée est égale à la différence de potentiel entre l'électrode de travail (Au, soumis aux gaz à analyser) et l'électrode de référence (Pt, soumis à l'air) :

$$\Delta V = V_{\text{travail}} - V_{\text{ref}} \quad (\text{E.V.7})$$

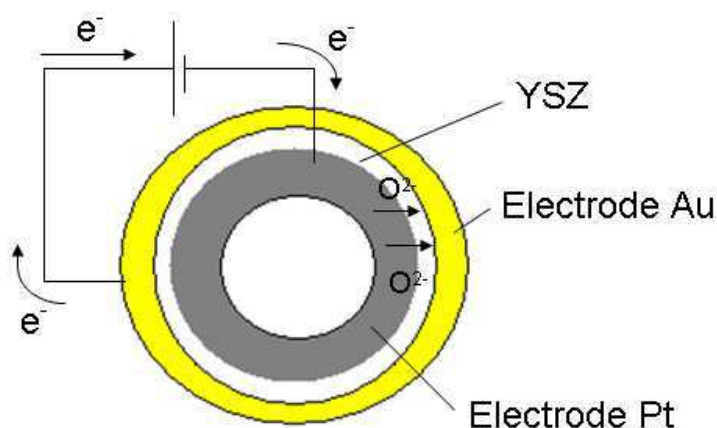


Figure V - 4: Schéma de fonctionnement du capteur à deux atmosphères sous une polarisation électrique positive ($\Delta V > 0$, Au +).

Les variations des concentrations en NO et NO₂ en fonction du courant appliqué sont suivies à l'aide d'un micro-chromatographe (VARIAN CP2003) et d'un analyseur infra-rouge (NGA2000 MLT4 Emerson) pour NO, CO et CO₂ et d'un analyseur UV pour NO₂. La

température de travail est fixée à soit 400 °C soit 450 °C pour permettre une comparaison ultérieure avec des capteurs monochambre. Le débit est fixé à 3 l/h. L'atmosphère de mesure se compose de 12 % d'oxygène dans l'hélium avec l'ajout possible de 300 ppm de NO ou de NO₂.

Selon l'équilibre thermodynamique (chapitre III, figure III-17) à 400 °C le rapport des pressions partielles NO/NO₂ doit être égal à 0,8 (45/55 ; soit y_{NO} (fraction partielle de NO) = NO/NO_x = 0,45) en présence de 12 % d'oxygène. Cependant, la cinétique lente de la réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour atteindre l'équilibre. L'électrode de travail en or (Metalor) a une activité catalytique faible. Pour cette raison, la conversion de NO initiale en NO₂ n'excède pas 30 % ($y_{\text{NO}} = 0,7$) en circuit ouvert (Figure V - 5). Quand un courant positif est appliqué, une migration des ions oxygène vers l'électrode d'or se déroule ce qui permet l'oxydation électrochimique de NO en NO₂ (équation V.1). Nous observons que la concentration de NO diminue jusqu'à atteindre une conversion de NO en NO₂ de 56 % ($y_{\text{NO}} = 0,44$) pour un courant appliqué de +5 mA. La valeur de cette conversion correspond bien à celle prédit par la thermodynamique (55 %).

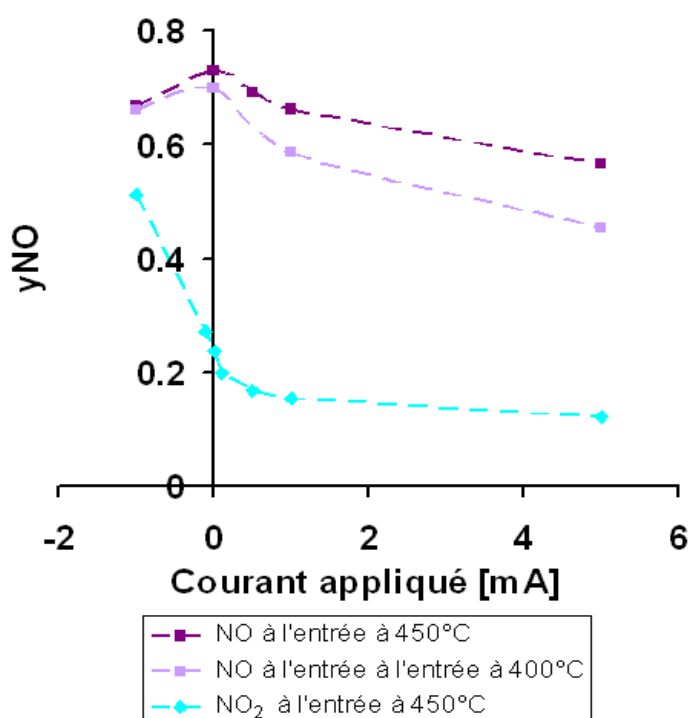


Figure V - 5: Variations de la fraction partielle de NO en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: Au/YSZ/Ref_{Pt}; Atmosphère de mesure: 300 ppm de NO, 300 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ dans He; Débit: 3 l/h; T: 400/450 °C).

En augmentant la température à 450 °C, l'équilibre thermodynamique de la réaction d'oxydation du NO en NO₂ se déplace vers un rapport de 1,6 ($y_{\text{NO}} = 0,62$) entre les pressions partielles NO/NO₂ en présence de 12 % d'oxygène. Pourtant, en circuit ouvert une conversion de NO en NO₂ proche de celle à 400 °C de 27 % ($y_{\text{NO}} = 0,73$) est observée. Ce résultat confirme la comparativement faible activité catalytique pour l'oxydation chimique de NO en NO₂ de l'électrode d'or. En appliquant un courant de +5 mA, une conversion (43 %, $y_{\text{NO}} = 0,57$) proche de celle de l'équilibre thermodynamique (38 %) peut être atteinte à cette température.

En considérant une polarisation négative, les ions oxygène migrent de l'électrode d'or vers l'électrode de Pt. Par conséquent, les réductions électrochimiques (E.V.2, E.V.4, E.V.5) peuvent se dérouler sur l'or. Nous observons dans le cas de NO à l'entrée que le courant négatif entraîne donc une diminution de la concentration de NO par rapport à NO₂, sans doute liée à la réaction V.4 produisant N₂ ou à la réaction E.V.7 conduisant à N₂O:



Quand NO₂ est envoyé à l'entrée au lieu de NO, en présence d'oxygène, le comportement de l'électrode d'or sous polarisation est significativement différent. A 450 °C en circuit ouvert, nous observons un rapport NO/NO₂ de 0,3 ($y_{\text{NO}} = 0,24$) correspondant à une conversion de 24 % de NO₂ en NO, ainsi beaucoup plus bas que la conversion prédite par l'équilibre thermodynamique (62 %).

Avec un courant positif imposé, la réduction électrochimique de NO₂ en NO est défavorisée en raison de la migration des ions O²⁻ vers l'électrode d'or. La conversion de NO₂ en NO diminue jusqu'à 12 % quand un courant de +5 mA est appliqué. Pour ce qui concerne la polarisation négative, en cohérence avec les explications basées sur la migration de l'oxygène, la réduction électrochimique de NO₂ en NO (équation E.V.2) se déroule. Pour un courant imposé de -1 mA, nous arrivons à une conversion de 51 %. Cette réduction électrochimique de NO₂ en NO semble particulièrement rapide sur l'électrode d'or à 450 °C.

La différence de potentiel a été également mesurée en fonction du courant appliqué à 400 °C (Figure V - 6). Généralement une hausse de ΔV est remarquée avec le courant sous toutes les atmosphères. Sous la polarisation négative, l'ajout de 300 ppm de NO₂ conduit à une hausse très significative de ΔV par rapport à celle sous 12 % de O₂ (de -2597mV à -1365mV sous -1mA).

L'ajout de 300 ppm de NO conduit également à une hausse de ΔV (à -2347mV), mais beaucoup moins significative. Sous une polarisation positive une baisse de ΔV à l'ajout de NO et NO₂ par rapport à ΔV sous air a été remarquée. Une observation similaire a été reportée par le Prof. Miura pour un système tubulaire à deux atmosphères Pt/YSZ/Pt à 500 °C [9]. Cependant, contrairement à ces travaux, qui ont montré une possibilité de détection de NO sélective par rapport à NO₂ sous une polarisation positive appropriée, dans notre cas il semble plutôt qu'une détection sélective de NO₂ sera possible en appliquant une polarisation négative (-1 mA). La hausse de ΔV à l'ajout de 100 ppm de NO₂ doit être liée à l'électrode de travail en or, car l'électrode de référence en platine ne voit que l'air. Par conséquent il est très probable que la différence entre les deux expériences soit liée à l'électrode de travail. Nous pensons que cette hausse de ΔV (baisse en valeur absolue) représente une baisse de la surtension sur l'électrode d'or (en polarisation négative = cathode). Cet aspect sera discuté dans la section suivante.

Pour conclure sur les travaux effectués avec un système à deux atmosphères, nous avons observé que l'application d'un courant permet aux réactions électrochimiques (réduction et oxydation) liées aux oxydes d'azote de se produire. Aucun effet non-faradique n'a été remarqué. Ainsi le changement des conversions en NO est purement électrochimique. En plus, il est observé, que la détection sélective de NO₂ pourrait être possible en appliquant un courant de -1 mA à 400 °C.

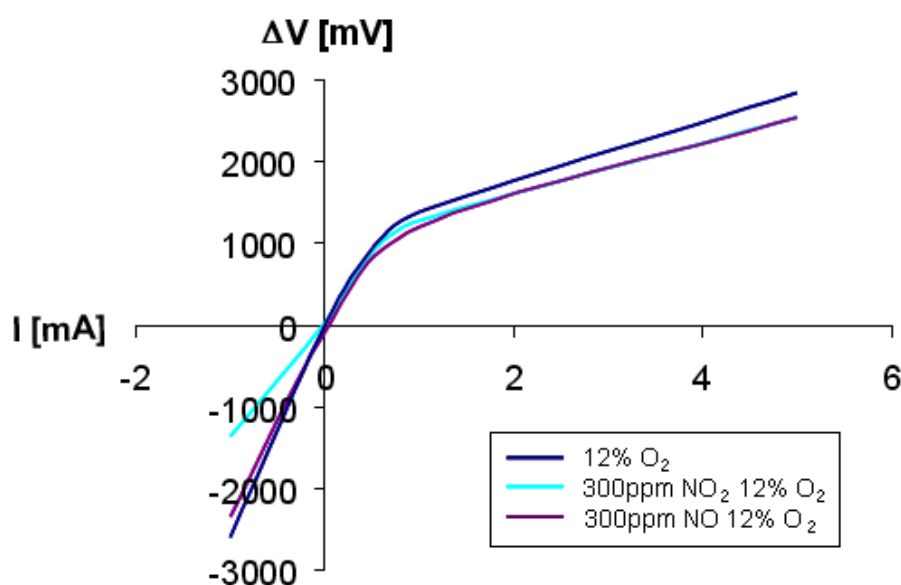


Figure V - 6: Variation de ΔV en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: Au/YSZ/Ref_{Pt}; Atmosphère de mesure: 12 % de O₂ dans He; Débit: 3 l/h; T: 400 °C).

V.3 Impact de la polarisation sur la réponse du capteur

Par la suite, il est intéressant d'évaluer si l'application de la polarisation sur un capteur planaire miniaturisé peut également amener à une détection sélective à NO_2 , comme observé pour le système à deux atmosphères. Même si une détection sélective sous polarisation à deux électrodes est reportée dans la littérature [1], nous avons tout de même décidé d'introduire une troisième électrode dans notre configuration (Figure V - 7), afin de garder l'indépendance de l'électrode de référence. La troisième électrode est choisie en platine (nommée électrode auxiliaire) et sert à introduire le courant imposé. Un générateur de courant ajuste une tension entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire afin de générer le courant souhaité entre l'électrode auxiliaire (Pt) et l'électrode de travail (Au). La différence de potentiel, ΔV , entre l'électrode de référence (Pt) et l'électrode de travail est mesurée simultanément:

$$\Delta V = V_{\text{référence}} - V_{\text{travail}} \quad (\text{E.V.9})$$

Il faut noter que, contrairement au dispositif de la figure V-4, le courant est appliqué entre l'électrode de travail (Au) et l'électrode d'auxiliaire (Pt). Une polarisation positive correspond à une migration des ions oxygène du Au vers Pt, le potentiel de l'électrode de travail (Au) est donc inférieure à celui de l'électrode auxiliaire (Pt) et en principe inférieure à 0.

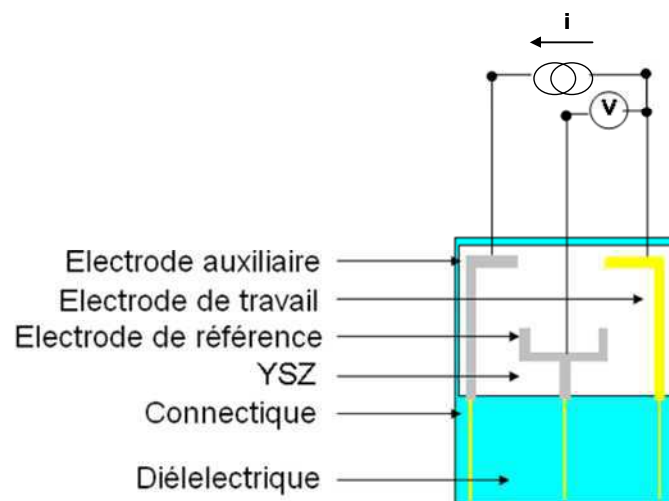


Figure V - 7: Schéma du capteur monocambre de polarisation, nommé P1.

Dans un premier temps, la variation de la réponse électrique du capteur (ΔV) en fonction du courant imposé a été examinée à deux températures différentes (450 °C et 500 °C). Les atmosphères gazeuses choisies pour cette campagne d'expériences contiennent 12 % d'oxygène, 2 % de vapeur d'H₂O (dénommé gaz de base par la suite) auxquels nous avons ajouté successivement 100 ppm de CO (à titre de représentant d'un interférent du type réducteur), 100 ppm de NO et 100 ppm de NO₂. A la suite de l'injection de chaque polluant, le capteur est maintenu en circuit ouvert pendant une heure avant l'application du courant. Entre chaque intensité différente du courant appliqué, le capteur a été maintenu en circuit ouvert pendant 1 heure.

Nous avons vu dans la section V.2 qu'une sélectivité à NO₂ semble être possible quand l'électrode de travail (en or) est polarisée négative (=cathode). Afin de vérifier cette observation sur le capteur monochambre P1 et de trouver de bonnes conditions pour la polarisation, nous avons testé la gamme de courant imposée entre 10 et 200 nA. Une application de courant plus importante est limitée par notre système du banc de test. L'application d'un courant très faible (quelques nA) peut être également trouvée dans les travaux de **Sekhar** et al. [5] décrits dans la figure V.3.

Nous avons observé que la réponse du capteur sous polarisation dépend fortement de la température. A basse température (400 °C), le signal sous gaz de base (réponse à l'oxygène) est élevé, à environ + 2V pour un courant imposé de +100 nA alors qu'à 500 °C, le signal n'excède pas +630 mV pour le même courant imposé.

Basé sur la littérature (section 1), nous supposons que la réponse du capteur mesurée sous polarisation n'est plus liée seulement à un potentiel mixte comme montré dans le chapitre 3. A Cette réponse est composée d'une chute ohmique et d'une surtension qui est liée principalement à la réaction d'électrode à oxygène (E.V.3 et E.V.5):

$$\Delta V = E_0 + R(YSZ + Au + Pt)i + \eta_{Au} + \eta_{Pt} \quad (E.V.10)$$

Avec E_0 : Avec E_0 : le potentiel à courant nul

R : la résistance (chute ohmique)

i : le courant appliqué

η : la surtension

La contribution de chaque partie dépend de la température. Le sens de la polarisation impose l'électrode sur laquelle a lieu la réduction électrochimique de l'oxygène (V.5) et l'oxydation électrochimique de l'oxygène (V.3). Cette réaction d'oxydation ou de réduction, dont la cinétique dépend de la nature de l'électrode, produit un courant : i_{O_2} . La production de ce courant demande une énergie d'activation au système qui est exprimée par la surtension. D'après la littérature, cette surtension est beaucoup plus grande pour une électrode d'or que pour une électrode de platine sur un électrolyte YSZ [10]. Elle dépend essentiellement de 4 étapes :

- Adsorption du réactif (i.e. O_2) à la surface de l'électrode
- Diffusion de l'espèce adsorbée vers les points triples :
YSZ/Au(ou Pt)/gaz
- Transfert de charge entre O^{2-} dans YSZ et les atomes d'oxygène sur l'électrode
- Désorption des produits du point triple

La contribution de la surtension dépend de la température. En général, elle diminue avec la température, car la cinétique de la vitesse de la réaction à oxygène augmente. L'ajout d'un polluant peut modifier cette surtension puisqu'il induit de nouvelles réactions électrochimiques (par exemple V.1 et V.4. pour NO) pour lesquelles un courant est lié (pour NO : i_{NO}). Si le polluant n'interfère pas sur l'adsorption de l'oxygène (sur l'électrode et les points triples) : i_{O_2} ne change pas. Donc pour un même courant imposé, le système aura besoin de moins d'énergie, ce qui conduit à une baisse de surtension. Cependant le polluant, selon sa nature, peut également inhiber ou promouvoir la réaction d'électrode à oxygène. Cet aspect sera discuté au fur et à mesure de ce chapitre.

Dans notre cas, pour un courant positif ($i > 0$) imposé, les ions oxygène vont de l'or vers la platine. Sur l'électrode auxiliaire (Pt) se déroulent les réactions d'oxydation électrochimique : $NO + O^{2-} \rightarrow NO_2 + 2e^-$, $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$, $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$, pendant que sur l'électrode de travail (Au) se déroulent les réactions de réduction électrochimique : $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O^{2-}$, $NO + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + O^{2-}$, $2NO + 2e^- \rightarrow N_2O + O^{2-}$, $NO_2 + 2e^- \rightarrow NO + O^{2-}$.

Pour faciliter la comparaison de la sensibilité du capteur à chaque polluant (CO , NO , NO_2) sous différents courants de polarisation, la réponse relative du capteur, ΔV_{rel} , en fonction du courant appliqué sera tracée pour les quatre températures étudiées (Figure V - 8, Figure V - 9).

$$\Delta V_{\text{rel}} = \Delta V[\text{sous gaz}] - \Delta V[\text{sous gaz de base}] \quad (\text{E.V.11})$$

Si nous considérons dans équation E.V.9 que $V_{\text{travail}}(\text{Au})$ est négative (cathode) pour un courant positif appliqué, et se compose majoritairement de la surtension relativement élevée, la valeur de ΔV devrait toujours être supérieure à 0. Par conséquent, une augmentation de la réponse de capteur, ΔV , correspondra à une hausse de la surtension alors qu'une baisse sera liée à une baisse de surtension. En ce qui concerne la réponse relative, une baisse de la surtension engendrée par le polluant ajouté aux gaz de base entraînera donc une valeur négative et inversement pour une hausse de surtension.

- Si $\Delta V_{\text{rel}} < 0 \rightarrow$ baisse de la surtension
- Si $\Delta V_{\text{rel}} > 0 \rightarrow$ augmentation de la surtension

Cette supposition est surtout valable pour une haute surtension, et donc pour des courants imposés importants (>50 nA) et pour de basses températures (<500 °C). Dans les cas inverse, il faudra tenir compte du potentiel mixte.

Nous observons (Figure V - 8, Figure V - 9)) que les réponses relatives à NO et CO sont assez proches à 450 °C et 500 °C. Sous un courant positif, nous remarquons que ΔV_{rel} est toujours positive pour CO, sauf à 450 °C sous une polarisation $i = +200$ nA ($\Delta V_{\text{rel}} = -4$ mV). Compte tenu de l'incertitude de mesure, cette valeur peut être considérée comme nulle. La réponse relative à NO est positive à faible courant appliqué et passe négative à plus fort courant ($i > 100$ nA). La réponse relative à NO₂ diffère, comme attendu, significativement de ces réponses entre 450-500 °C pour un courant positif appliqué supérieure à 30 nA. Notons que sous des conditions spécifiques, par exemple à 450 °C sous une polarisation de 100 nA, la réponse relative à NO₂ peut atteindre environ -300 mV. ΔV_{rel} est donc significativement inférieure à zéro et pourrait être attribué à une baisse de surtension en présence de NO₂. Nous allons regarder plus en détail les réponses à ce gaz par la suite.

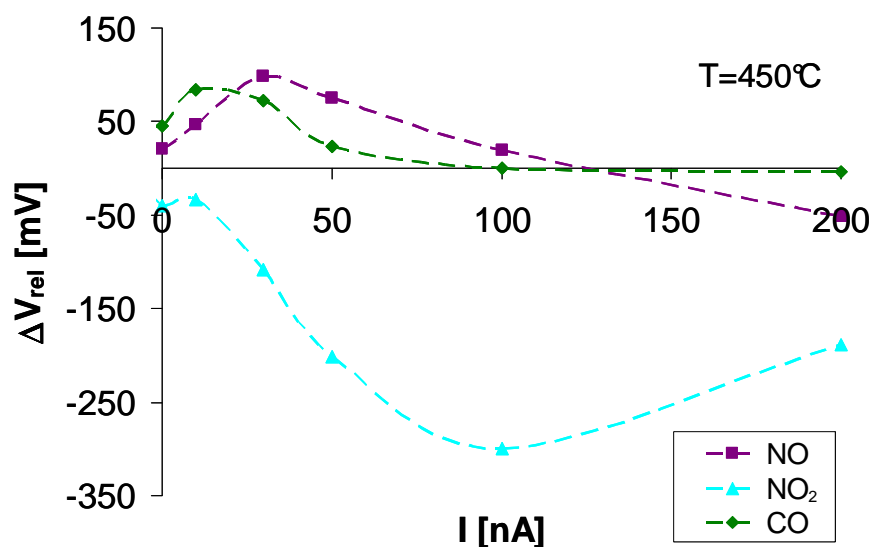


Figure V - 8: Variations de la réponse relative du capteur en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 450 °C).

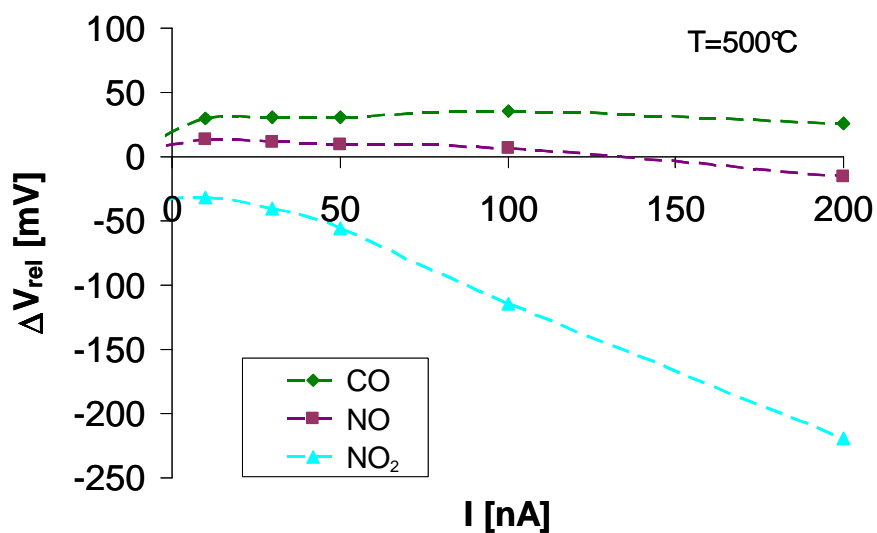


Figure V - 9: Variations de la réponse relative du capteur en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 500 °C).

V.3.1 Etude des réponses du capteur sous polarisation positive (Au = cathode) à NO et NO₂

Dans la section précédente, nous avons pu remarquer que l'application d'un courant approprié (i.e. +100 nA à 450 °C) engendre une réponse sélective à NO₂. Nous allons examiner dans cette partie les réponses à NO et NO₂ à différentes températures (400, 450, 500 et 550 °C) en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de vapeur d'eau sous une polarisation de +100 nA (Figure V - 10). Pour ces expériences, avant l'envoi de NO et NO₂, à chaque température, la réponse du capteur, soumis au gaz de base, est stabilisée pendant une heure sous un courant de polarisation ($i = +100$ nA).

Comme attendu, une réponse relative assez importante à 100 ppm de NO₂ a été observée entre 400 °C et 500 °C. Cette réponse atteint un maximum à 450 °C (-425 mV) et diminue au cours de la montée de la température. A 550 °C, la réponse n'est que d'environ -30 mV. A 450 °C, l'amélioration de sensibilité à NO₂ est par conséquent énorme par rapport au capteur sans polarisation. Sans doute, cette réponse parvient d'une baisse de surtension de l'électrode de travail en or. L'origine de cette baisse de surtension pourrait être liée aux réactions électrochimiques impliquant NO₂ qui pourraient contribuer à la production du courant imposé. La réaction la plus probable est la réduction électrochimique en NO₂ (E.V.2) qui se passe à l'électrode de travail sous une polarisation positive [11], [12], car cette réaction est thermodynamiquement la plus favorisée [13].

En ce qui concerne la sensibilité à NO, jusqu'à 500 °C, la réponse relative à 100 ppm de NO est relativement faible par rapport à la réponse à NO₂. Etant donné que cette faible réponse est négative par rapport à la ligne de base sous oxygène, il est probable qu'elle provienne de NO₂ qui s'est formé spontanément en contact avec l'air avant l'arrivée sur le capteur.

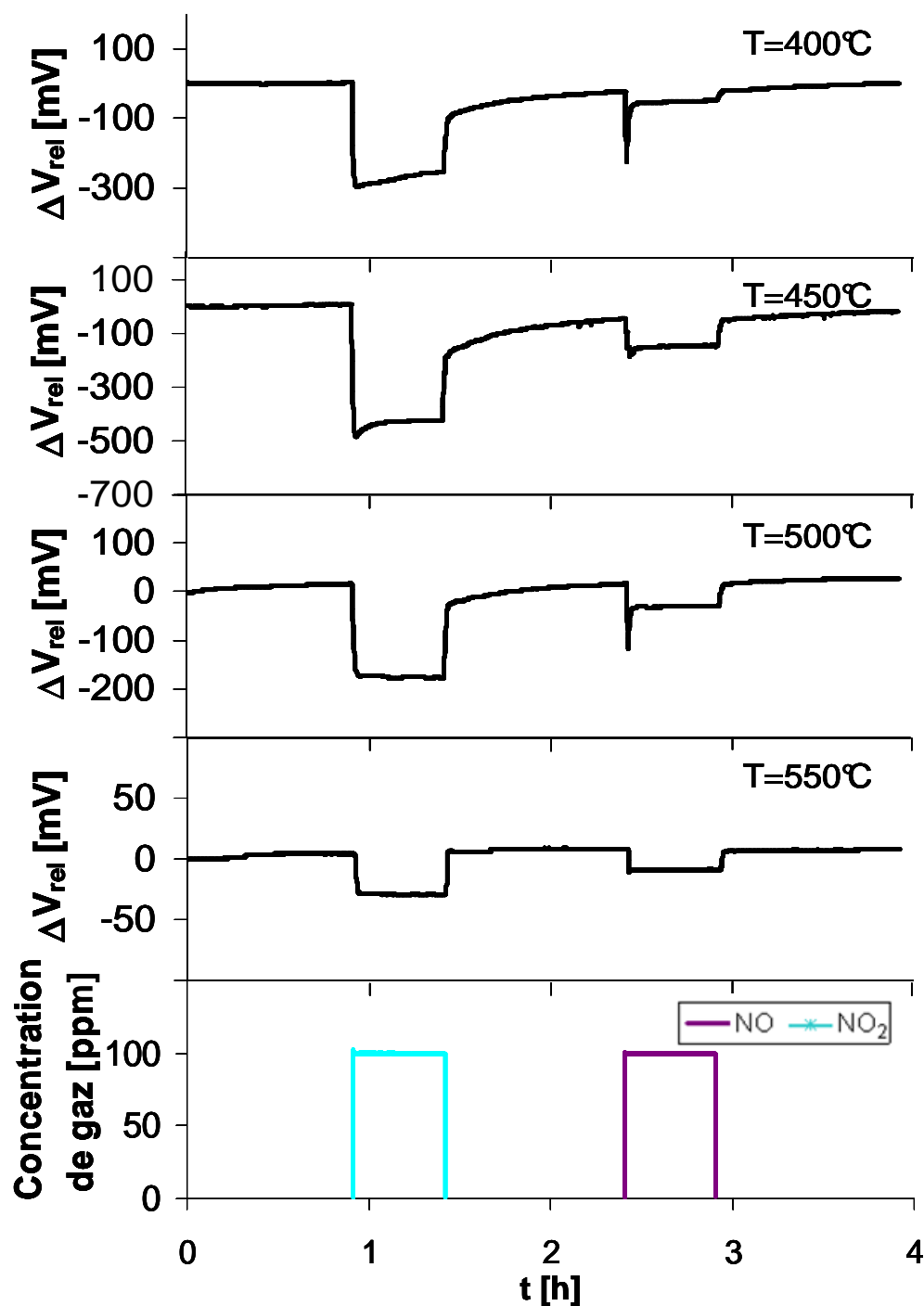


Figure V - 10: Variations de la réponse du capteur ΔV en fonction de la température vis-à-vis de NO et NO₂ (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; I: +100 nA; T: 400-550 °C).

Dans un second temps, nous avons étudié l'impact de 4 courants différents, à savoir +10 nA, +30 nA, +50 nA et +100 nA, sur les réponses du capteur à NO et NO₂ à 450 °C (Figure V - 11) en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O. Nous observons que dans la gamme du courant testé, la réponse du capteur augmente avec l'intensité du courant appliqué jusqu'à plus de 2 V pour un courant de +100 nA. La réponse relative à NO₂ augmente également avec l'intensité du courant appliqué et peut atteindre plus -400 mV pour un courant de +100 nA, alors que pour +10 nA, cette sensibilité ne dépasse pas -70 mV. Concernant la faible réponse à NO, si l'on admet que celle-ci est liée à NO₂ qui s'est formée spontanément avant d'arriver sur le capteur, il est aussi logique que cette réponse augmente avec le courant appliqué.

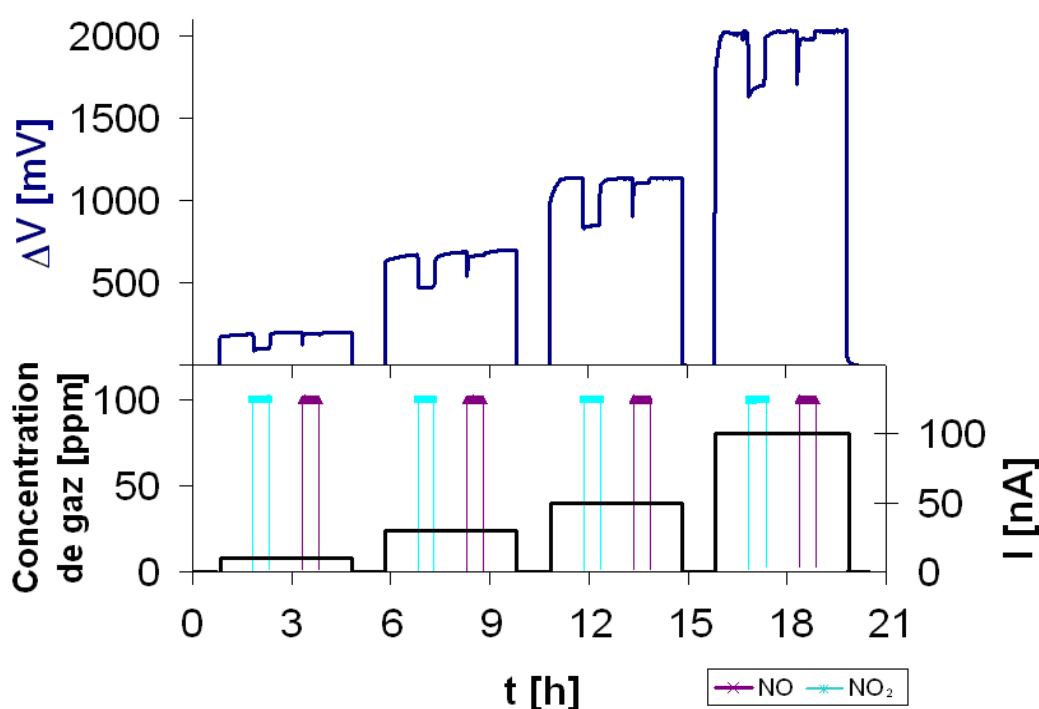


Figure V - 11: Variations de ΔV en fonction du courant appliqué vis-à-vis de NO et NO₂ (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: 10-100 nA; T: 450 °C).

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la variation de la réponse relative en fonction de la concentration de NO et de NO₂ à 450 °C et sous une polarisation de +100 nA. Les taux d'oxygène et d'H₂O sont toujours maintenus à 12 % et 2 % respectivement, la concentration de NO_x varie entre 0 et 300 ppm (Figure V - 12).

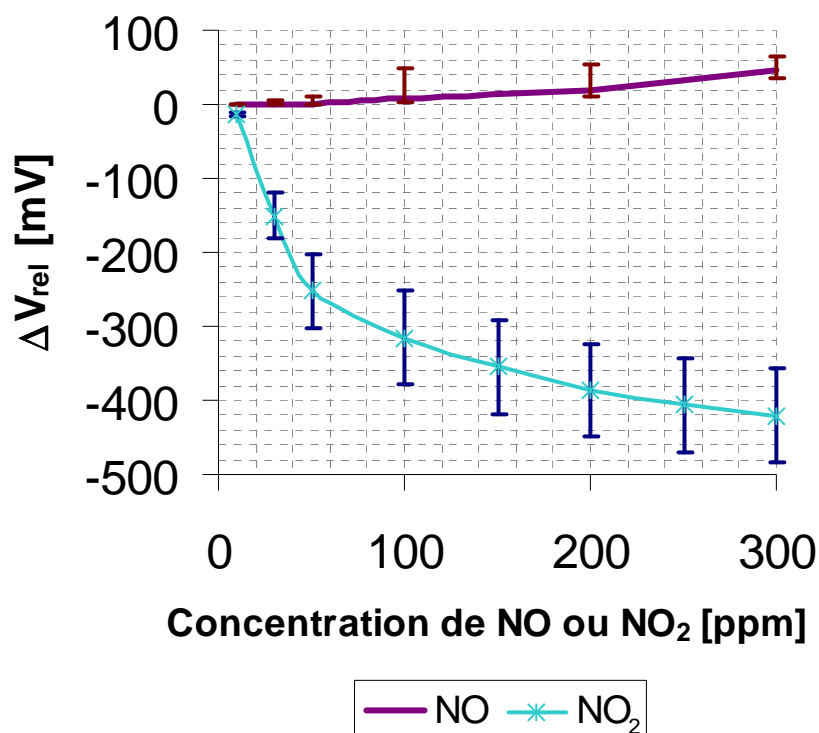


Figure V - 12: Variation de la réponse relative du capteur en fonction de la concentration de NO ou de NO₂ (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 1-300 ppm de NO, 1-300 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I : 100 nA; T: 450 °C).

En ce qui concerne NO, à basse concentration (inférieure à 50 ppm) aucune réponse n'est observée. A 100 ppm de NO, le capteur commence légèrement à répondre (+9 mV) et la réponse atteint +46 mV pour 300 ppm. La réponse à NO₂ est beaucoup plus grande dans toute la gamme de température : elle est significative dès 10 ppm et atteint -400 mV pour 300 ppm de NO₂.

Compte tenu de la dérive dans le temps de la ligne de base et des problèmes liés à l'électronique de mesure, des écarts de répétabilité assez substantiels ont été observés entre les différents tests. Cependant, qualitativement le même comportement est observé pour chaque test ; la réponse à NO₂ reste négative et dans tous les cas beaucoup plus importante que celle associée à NO.

En résumant les résultats présentés ci-dessus, un capteur sélectif et très sensible à NO₂ est obtenu en appliquant un courant positif entre l'électrode auxiliaire en Pt et l'électrode de travail en or. Par rapport à un filtre catalytique (chapitre IV), il est possible de négliger la réponse à NO par rapport à NO₂.

V.3.2 Réponses du capteur aux gaz réducteurs sous polarisation électrique

Une fois observé que la réponse à NO peut être supprimée par une polarisation positive entre l'électrode auxiliaire en Pt et l'électrode de travail en or, nous avons étudié le comportement des autres polluants, en particulier des gaz réducteurs en présence d'un courant appliqué. Des tests à 450 °C ont été effectués en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H₂O dilués dans l'azote. Une polarisation positive de +100 nA est appliquée avant l'introduction des différents gaz réducteurs, à savoir CO, H₂, NO, un mélange d'hydrocarbures (25 % méthane, 25 % butane et 50 % propène) et NH₃. La réponse relative pour chaque gaz réducteur est présentée dans la figure V - 13.

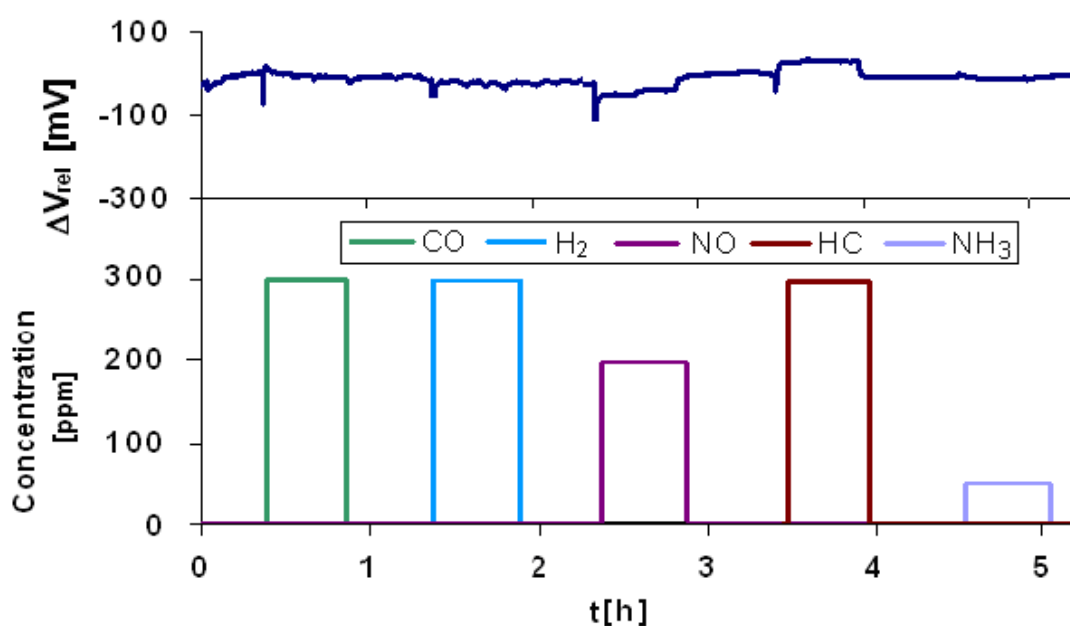


Figure V - 13: Réponses relatives des gaz réducteurs sous un courant de +100 nA (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 300 ppm de H₂, 200 ppm de NO, 300 ppm de C_xH_y, 50 ppm de NH₃ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C).

La figure montre que la réponse du capteur n'est pas modifiée par l'introduction de 300 ppm de CO, 200 ppm de H₂ et 50 ppm de NH₃. Par conséquent, aucun de ces gaz réducteurs ne semblent modifier de manière générale la surtension. Cependant, nous observons une faible réponse positive à 300 ppm du mélange d'hydrocarbures. La réponse négative à NO par rapport à la ligne de base a été expliquée auparavant comme étant due à la présence de NO₂. La réponse aux hydrocarbures pourrait éventuellement être expliquée par une adsorption d'un ou plusieurs

espèces d'hydrocarbures sur les électrodes, ce qui conduirait à une baisse du taux de recouvrement en oxygène et ainsi à une augmentation de la surtension principalement liée à la cinétique de la réaction d'électrode à oxygène.

En outre, la variation de la réponse aux gaz interférents du type réducteur en fonction de la température et du courant imposé a été étudiée pour dans le cas du monoxyde de carbone (Figure V - 14). Pour cette étude, nous avons fait varier la température (400, 450 et 500 °C) et appliquer différents courants (+10, +30, +50 et +100 nA). Le gaz de base reste le même: 12 % d'oxygène, 2 % de H₂O, dilué dans l'azote.

Les résultats obtenus montrent que, pour s'affranchir de la réponse à CO, le choix de la température est essentiel. D'une manière générale, le courant de polarisation doit être d'autant plus important que la température est élevée. A 400 °C, une polarisation de +30 nA est suffisante pour supprimer la réponse à CO. A 450 °C, il faut appliquer +100 nA. A 500 °C, une réponse résiduelle subsiste même à +100 nA. L'augmentation de la température permet de réduire significativement la surtension aux électrodes (auxiliaire et travail) puisque la réponse du capteur passe de 2500 mV à 400 °C à 360 mV à 500 °C à +50 nA sous gaz de base. Par contre, une augmentation du courant imposé augmente la surtension. A 450 °C, la réponse du capteur passe de +2140 mV pour +100 nA à + 210 mV pour +10 nA.

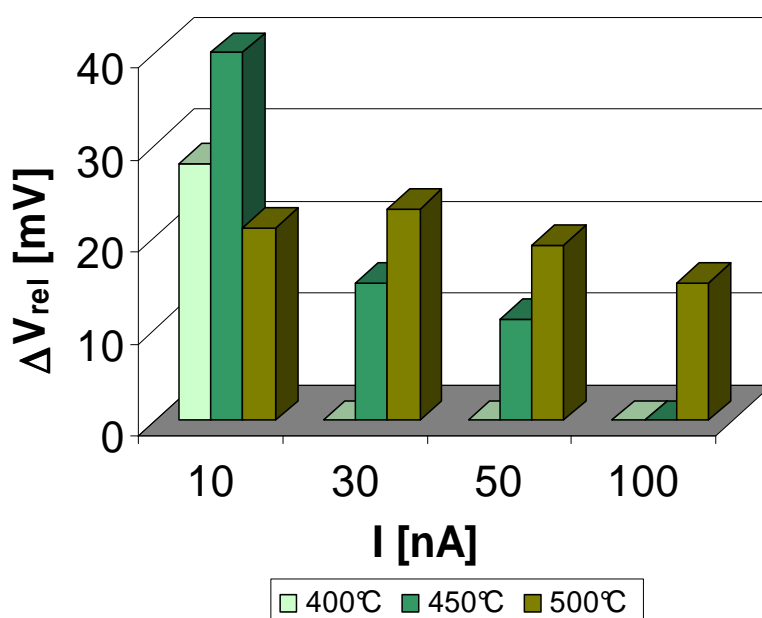


Figure V - 14: Variations de ΔV_{rel} vis-à-vis de CO en fonction du courant appliqué et de la température (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; T: 400-500 °C; I : 10-100 nA).

Ces résultats montrent que pour s'affranchir de la réponse venant d'un gaz réducteur, il est nécessaire de travailler dans une gamme de température dans laquelle la cinétique de la réaction d'électrode à oxygène est lente ce qui conduit à une grande surtension. Dans ce cas, la modification de cette surtension induite par un gaz réducteur est négligeable.

V.3.3 Influence de la pression partielle d'oxygène

Nous avons voulu étudier si la polarisation a un effet sur la réponse du capteur à l'oxygène (Figure V - 15). En absence de la polarisation, la réponse à l'oxygène d'un capteur Pt/YSZ/Au varie peu dans le domaine 3-20 % (voir section III.1.1). La variation est surtout significative pour des plus faibles teneurs. On retrouve un comportement proche sous faible courant de polarisation (+10 nA). Par contre, aux plus forts courants, la réponse à l'oxygène augmente très fortement. Néanmoins, la réponse à l'oxygène diminue avec la pression partielle d'oxygène ce qui dénote une baisse significative de la surtension comme montrée dans la littérature sur des électrodes de Pt et d'Au [14].

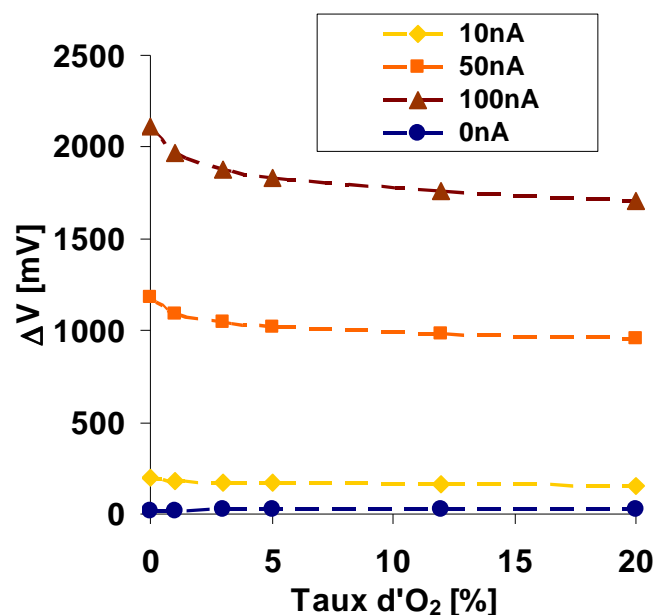


Figure V - 15: Variation de la réponse à l'oxygène en fonction du taux d' O_2 (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 0 (<5000 ppm) – 20 % de O_2 , 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h ; T: 450 °C)

Dans un deuxième temps, nous avons également vérifié l'influence de la pression de l'oxygène sur les réponses à CO, NO et NO_2 . Pour cela, un test a été effectué à 450 °C pour 3

taux d'oxygène différents pour un courant appliqué de +50 nA. Nous avons laissé la réponse du capteur se stabiliser pendant une heure pour une teneur en oxygène définie, à savoir 1 %, 3 % et 12 % (Figure V - 16). Puis 300 ppm de CO, 200 ppm de NO₂ et 200 ppm de NO ont été successivement injectés.

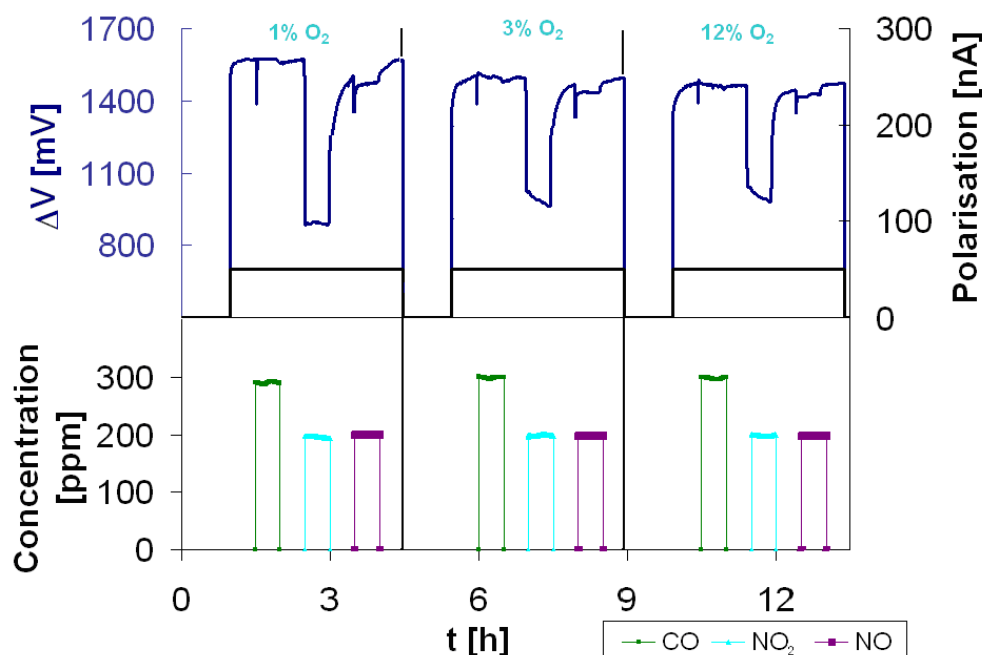


Figure V - 16: Variations de la réponse à CO, NO₂ et NO en fonction de la pression partielle d'oxygène (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 200 ppm de NO, 200 ppm de NO₂ en présence de 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: 50 nA; T: 450 °C).

En augmentant le taux d'oxygène de 1 à 12 %, aucun effet significatif n'a été observé sur les réponses du capteur en injectant du CO et du NO. En ce qui concerne la réponse relative à 200 ppm de NO₂, elle vaut environ -650 mV en présence de 1 % d'oxygène et environ -550 mV en présence de 3 % d'oxygène. Ensuite, lorsque le taux d'oxygène est encore accru jusqu'à 12 %, la perte de sensibilité est faible puisque la réponse est de -535 mV, soit une perte de sensibilité de seulement 15 mV par rapport à 3 % d'oxygène.

Ces résultats montrent que le taux d'oxygène dans la phase gaz a un impact important sur la réponse du capteur. Il influence d'une part la stabilité de la ligne de base et d'autre part la sensibilité à NO₂. Nous avons déjà précédemment observé que l'ajout de NO₂ conduit à une baisse importante de ΔV et donc de la surtension. Pour une concentration constante de NO₂ la surtension augmente quand la pression partielle d'oxygène monte. Ceci indique qu'il y a une compétition d'adsorption entre NO₂ et O₂ sur l'électrode de travail (Au). Plus il y a de NO₂

adsorbé, plus la réduction électrochimique de NO_2 (E.V.2) en NO se déroule et plus la surtension baisse. Pour résoudre le problème qui vient de l'interférence provenant de la variation du taux d'oxygène, il sera nécessaire de contrôler le taux d'oxygène dans la cellule de mesure.

V.4 L'effet d'une polarisation négative (Au = anode) sur la réponse du capteur

Dans les tests précédents nous avons vu que l'emploi d'un courant positif peut conduire à une détection sélective à NO_2 et à une élimination presque totale des interférences. Cependant, pour mieux comprendre et maîtriser l'impact de la polarisation sur la réponse du capteur, il est également indispensable d'étudier l'effet de l'application d'un courant négatif. Pour cette raison, les réponses relatives du capteur en présence des différents gaz, à savoir CO , NO_2 et NO sont examinées pour une polarisation de -100 nA à 4 températures différentes (400, 450, 500 et 550 °C). Le gaz de base reste inchangé 1 2% d'oxygène et 2 % d'eau dilué dans l'azote (Figure V - 17).

Les premières observations sont réalisées sur la réponse brute du capteur. Comme dans le cas de la polarisation positive, la valeur absolue de la réponse ($|\Delta V|$) du capteur sous le gaz de base diminue avec la température. Quand à 400°C, une réponse d'environ -2470 mV est obtenue sous le gaz de base, à 550 °C celle-ci passe à -220 mV avec la polarisation de -100nA. A titre indicatif, une polarisation positive de +100 nA donne respectivement une valeur de +2580 mV et +170 mV pour les mêmes températures. La réponse du capteur sous le gaz de base semble varier de façon relativement symétrique selon le sens du courant imposé. Cette observation confirme que la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est directement liée à la polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Dans le cas d'un courant négatif imposé, l'oxydation électrochimique de l'oxygène (E.V.3) se déroule sur l'électrode de travail (Au) et la réduction électrochimique de l'oxygène (E.V.5.) sur l'électrode auxiliaire (Pt). L'électrode de travail en or est donc positive dans ce cas, par conséquent pour $i < 0$ nous obtenons :

- Si $\Delta V_{rel} \gg 0 \rightarrow$ baisse de la surtension
- Si $\Delta V_{rel} \ll 0 \rightarrow$ augmentation de la surtension

Par la suite, nous avons considéré la réponse relative à un gaz de type réducteur (à savoir NO et CO). Celle-ci est positive dans toute la gamme de température testée. Ce résultat montre que la surtension baisse en présence de NO et de CO, sans doute grâce aux réactions électrochimiques sous polarisation impliquant ces deux gaz (oxydations électrochimiques de CO et NO sur l'électrode de travail en or). Les réponses ne sont jamais significativement augmentées ou annulées avec la température.

Quant à NO₂, aux basses températures (400 °C-450 °C), une réponse positive est observée pendant qu'à plus haute température vers 500 °C la réponse s'annule jusqu'à ce qu'elle s'inverse et devienne négative à 550 °C. Il semble donc qu'aux faibles températures et pour un courant négatif, NO₂ contribue également à la baisse de la surtension, mais cette baisse est beaucoup moins significative que celle enregistrée pour un courant positif.

Dans les mêmes conditions, les réponses relatives à CO NO₂ et NO ont été mesurées en fonction de différents courants appliqués (-10 à -100 nA) à 450 °C et 500°C (Figure V - 18). La réponse relative est positive pour les gaz réducteurs observés, notamment CO (100 ppm) et NO (100 ppm), dans toute la gamme des courants testés à 450 °C. De plus, sa valeur est dépendante de la polarisation : plus le courant appliqué est négatif plus la réponse relative diminue. Cette tendance ne change pas en augmentant la température de 450 °C à 500 °C. Nous pensons que cette réponse à CO et NO parvient soit de leur oxydation électrochimique sur l'or qui abaisserait la surtension, soit de la contribution du potentiel mixte.

Pour NO₂ (100 ppm injecté), une situation totalement différente se présente. A très bas courant appliqué (- 10 nA), une réponse négative est obtenue à 450 °C et à 500 °C. Pour un courant de -30 nA la réponse reste négative si la température est suffisamment haute (500°C). Quand la température est de 450 °C, le capteur commence à répondre légèrement positivement. En renforçant le courant négatif appliqué, à 450 °C, la réponse à NO₂ reste positive et la sensibilité augmente d'environ 6 mV pour un courant de -30 nA jusqu'à 65 mV pour un courant de -100 nA. Parallèlement, à 500 °C, le capteur ne répond plus significativement à NO₂ à partir d'une polarisation de -50 nA. Pour expliquer cette observation, nous suggérons qu'à bas courant

appliqué, NO_2 s'adsorbe sur l'électrode auxiliaire de platine, en diminuant le recouvrement en oxygène, ce qui conduit à l'augmentation de surtension. Quand le courant appliqué est suffisamment élevé, NO_2 est réduit électrochimiquement en NO (E.V.2) en baissant la surtension. Cependant, l'impact de la réduction électrochimique de NO_2 en NO sur le platine sur la surtension globale est beaucoup moins élevée que lorsqu'elle se déroule sur l'or car la majeure partie de la surtension globale est liée à l'or. De plus, le platine est capable de catalyser la réduction chimique de NO_2 à 450 °C.

Par conséquent, moins de NO_2 arrive aux points triples pour la réduction électrochimique. C'est pour cette raison, que nous supposons, qu'à partir de 500 °C, NO_2 ne baisserait plus la surtension.

En résumant les tests réalisés sous polarisation négative, aucun polluant ne modifie significativement la surtension liée à la réaction d'électrode à oxygène. En outre, il est possible, sous certaines conditions, de supprimer la réponse à NO_2 pour obtenir un capteur qui n'est que sensible aux gaz du type réducteur. Cependant, dans les conditions appropriées qui conduisent à une élimination de la réponse à NO_2 , à savoir à 500 °C sous -50 nA et -100 nA, la réponse à CO n'excède pas respectivement 16 mV et 7 mV et la réponse à NO ne dépasse pas respectivement 15 mV et 8 mV. Ces sensibilités sont trop faibles pour envisager une application réelle de ce phénomène.

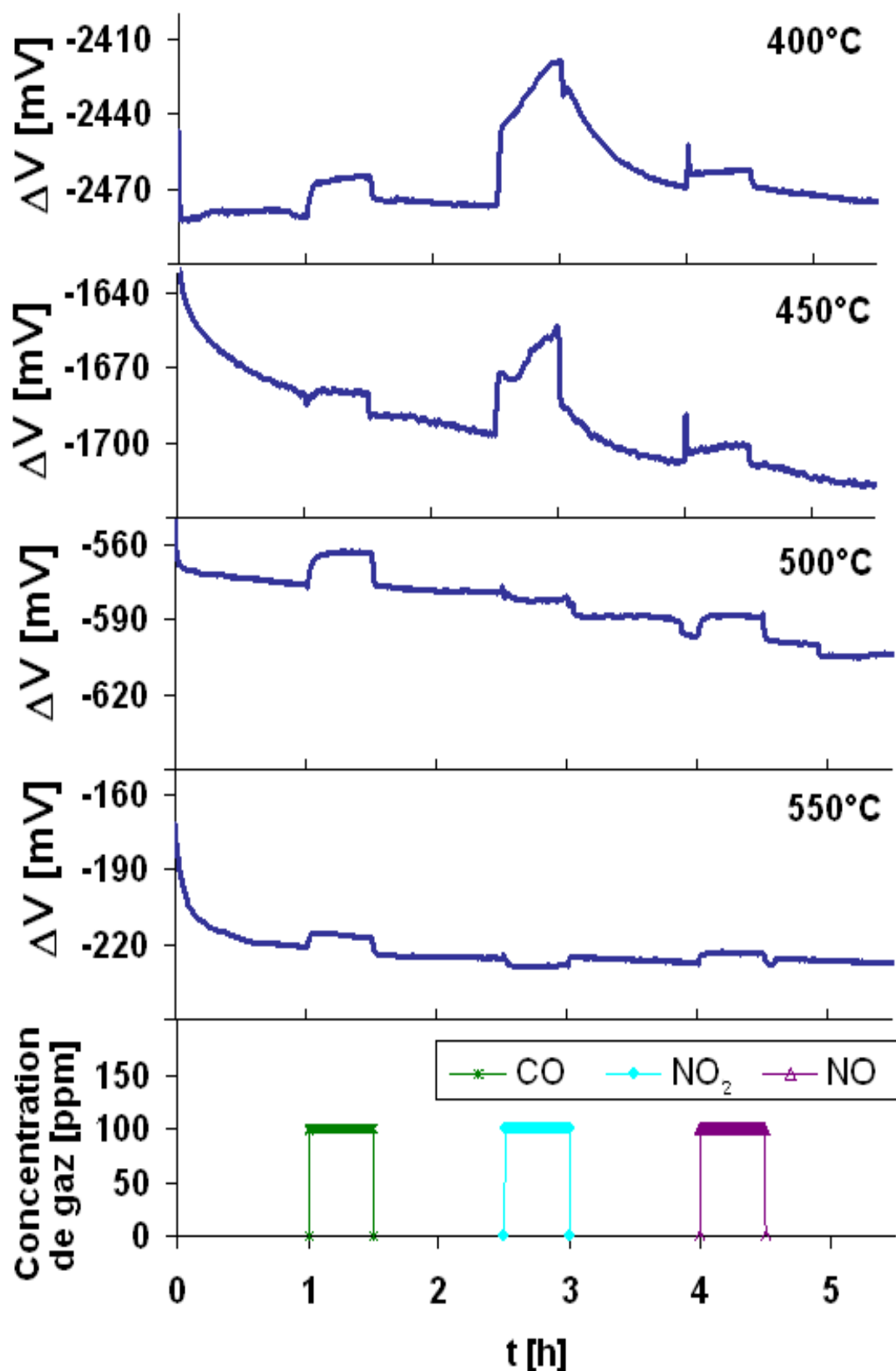


Figure V - 17: Variation de ΔV vis-à-vis de CO, NO₂ et NO en fonction de la température (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h ; I : -100 nA ; T: 400-550 °C).

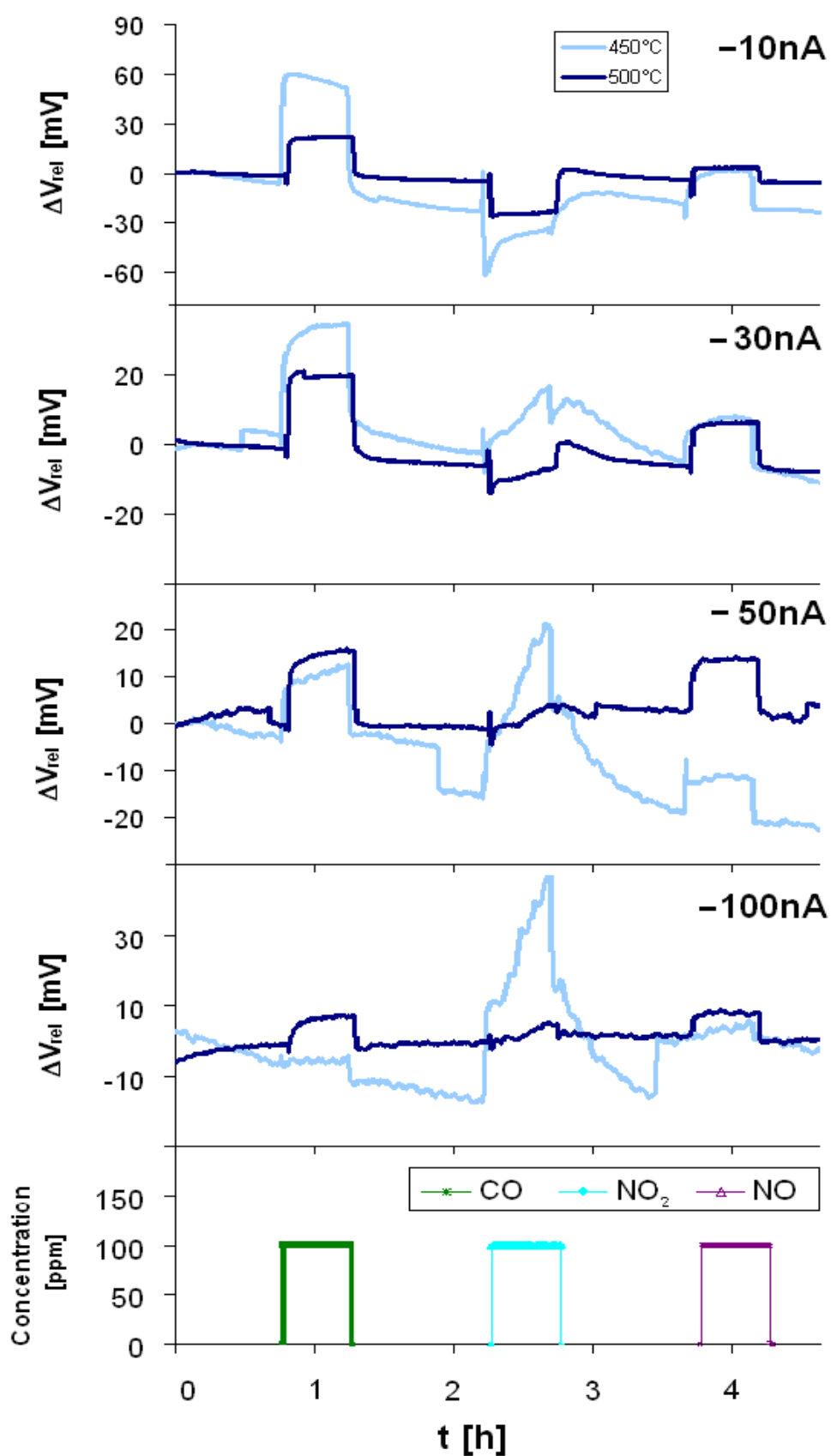


Figure V - 18: Variations de ΔV vis-à-vis de CO, NO₂ et NO en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence) ; Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: -10 à -100 nA; T: 450°C/500 °C).

V.5 Etude de l'influence de la nature des électrodes et de leur positionnement

Jusqu'à présent, nous avons focalisé notre intérêt sur la variation de la réponse du capteur sous polarisation en fonction de différentes variables, notamment la température, l'intensité du courant imposé et la concentration de polluants. Cependant, il est également important de connaître l'impact de la nature des trois électrodes (auxiliaire, référence et travail) et leur positionnement sur la réponse du capteur.

Dans un premier temps, le capteur de polarisation (configuration P1, Figure V - 7) a été modifié en échangeant l'électrode de référence avec l'électrode de travail (Figure V - 19). L'objectif est d'« isoler » l'électrode de référence afin que son potentiel ne soit absolument pas perturbé par la polarisation appliquée entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. Par contre, dans cette nouvelle configuration appelée P1_β, l'électrode de travail n'est plus en or mais en platine. Cette nouvelle configuration a été ensuite exposée à différentes teneurs de polluants : 300 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO₂ à 450 °C sous trois polarisations différentes, à savoir +20 nA, +50 nA et +100 nA et en circuit ouvert. Le gaz de base est toujours constitué de 12 % d'oxygène et 2 % d'H₂O dilué dans l'azote (Figure V - 20). La même expérience a été répétée pour 4 courants négatifs, à savoir -10 nA, -30 nA, -50 nA et -100 nA (Figure V - 21). La réponse du capteur mesurée est en accord avec l'équation E.V.9 : $\Delta V = V_{\text{référence}}(\text{Au}) - V_{\text{travail}}(\text{Pt})$.

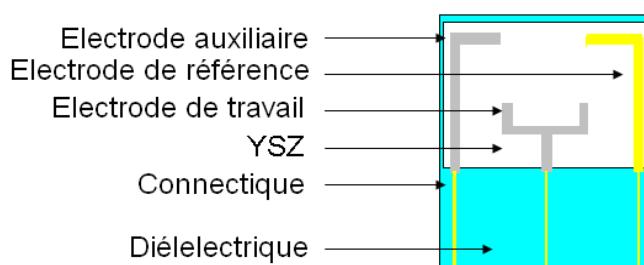


Figure V - 19: Schéma de la configuration P1_β du capteur de polarisation.

Quand aucun courant n'est appliqué, nous obtenons un comportement opposé à celui de la configuration P1. Ainsi, le capteur P1_β donne des réponses relatives qui sont négatives aux gaz réducteurs (CO et NO) et positives aux gaz oxydants comme NO₂. Ces réponses sont opposées à

celles pour le capteur P1. Cette observation correspond tout à fait à nos attentes, car les électrodes de platine et d'or ont été inversées.

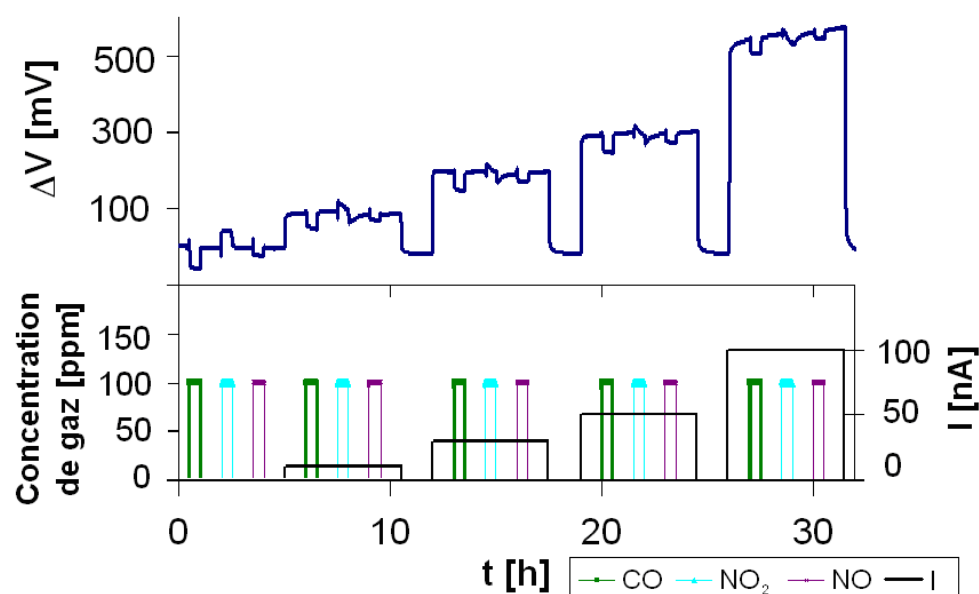


Figure V - 20: Réponses du capteur polarisé P1_β aux CO, NO₂ et NO sous polarisations positives (Configuration du capteur: Pt/Pt/Au (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: +10 à +100 nA; T: 450 °C).

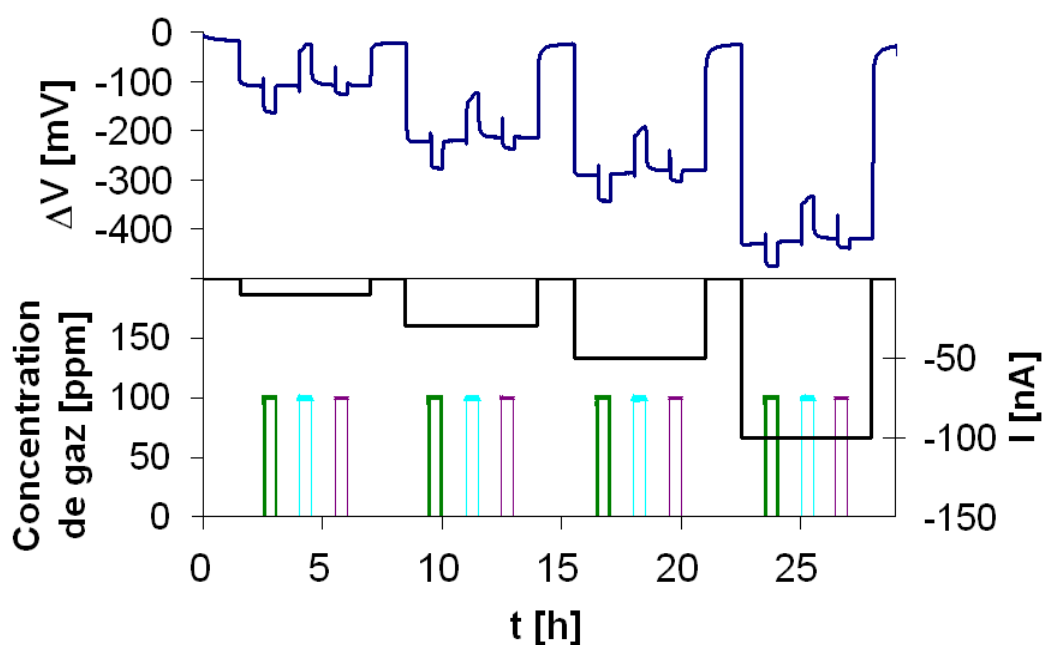


Figure V - 21 Réponses du capteur polarisé P1_β aux CO, NO₂ et NO (Configuration du capteur: Pt/Pt/Au (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: -10 à -100 nA; T: 450 °C).

En appliquant un courant, la première chose remarquable par rapport à la configuration P1 est les faibles valeurs de réponse (ΔV) pour les mêmes courants appliqués. Pour un courant de +100 nA appliqué, nous observons une réponse d'environ +540 mV pour la configuration P1 β sous le gaz de base au lieu de $\sim +2200$ mV pour le capteur P1. De même, dans le cas de l'application d'un courant négatif, une valeur de ΔV autour de -400 mV est obtenue pour P1 β au lieu de ~ -1650 mV pour P1. Cette observation peut être expliquée si l'on considère que l'électrode de travail en or a été remplacée par une électrode en platine. La surtension venant de la réaction d'électrode à oxygène est plus faible sur le platine en raison d'une cinétique plus rapide [15], [16]. Ce résultat confirme que la réponse du capteur dépend étroitement de la surtension sur l'électrode de travail.

D'autre part, il est mis en évidence que ni la polarisation positive, ni un courant négatif, n'influence significativement la réponse du capteur aux gaz réducteur, à savoir CO et NO. Quelque soit l'intensité du courant imposé, une réponse négative est obtenue pour ces deux gaz. Nous pensons que cette réponse est principalement liée au potentiel mixte qui se forme sur l'électrode de référence (Au).

En ce qui concerne l'influence de la polarisation sur la réponse à NO₂, une réponse positive est obtenue en circuit ouvert. Quand un courant positif est imposé, nous observons que la sensibilité diminue quand le courant augmente. Quand l'intensité atteint +100 nA, le sens de la réponse à NO₂ est inversé. D'autre part, la polarisation négative ne conduit pas à un changement de réponse relative à NO₂. Cette observation semble confirmer notre hypothèse selon laquelle la contribution de la réduction électrochimique de NO₂ sur le platine à la baisse de la surtension devient importante uniquement pour des courants supérieurs à +50 nA. Pour une polarisation négative, nous n'observons pas ce comportement. Mais en considérant que pour un courant positif la réduction de NO₂ se passe sur l'électrode de travail, nous pouvons penser que la faible baisse de surtension influence surtout le potentiel de l'électrode sur laquelle se déroule la réaction électrochimique.

Par la suite, l'effet de la température a été également étudiée avec une polarisation fixée à +100 nA (Figure V - 22). Nous observons que la réponse relative à CO et NO reste négative dans toute la gamme de température testée. La sensibilité relative diminue avec la croissance de la température. Pendant qu'à 400 °C, une réponse relative de +30 mV et +20 mV est obtenue pour

respectivement 100 ppm de CO et 100 ppm de NO, à 550 °C, la réponse est quasi nulle puisqu'elle n'est que respectivement +2 mV et +0,2 mV.

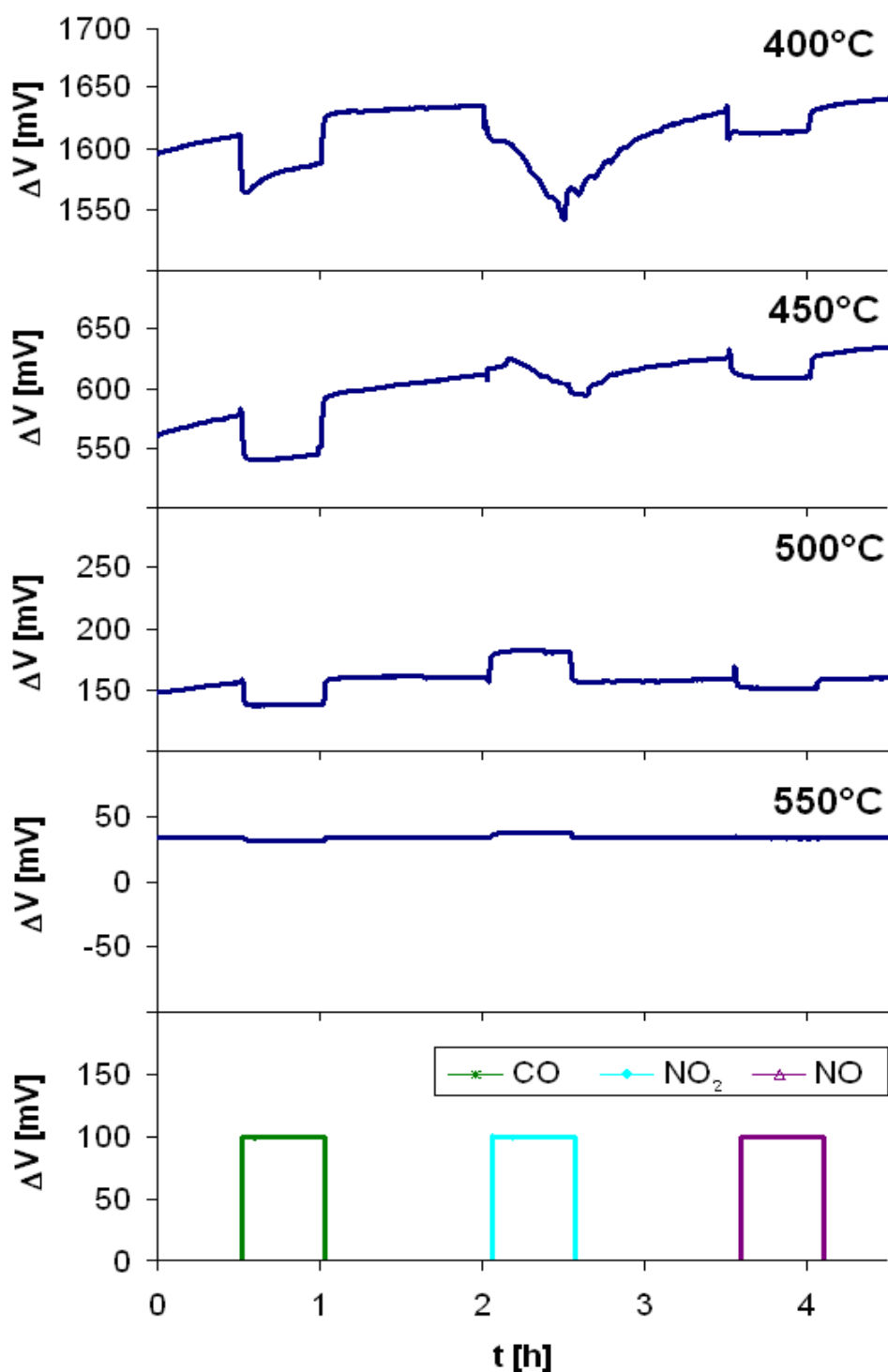


Figure V - 22: Variations de la réponse du capteur P1_β vis-à-vis de CO, NO₂ et NO (Configuration du capteur: Pt/Pt/Au (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: 100 nA; T: 400-550 °C).

Quant à NO_2 , aux basses températures (400 °C), une réponse négative est observée mais elle est difficilement exploitable. Cette réponse doit correspondre à la baisse de surtension à cause de la réduction électrochimique de NO_2 . En augmentant la température à 450 °C, cette réponse est moins négative, mais reste instable. Ce n'est que lorsqu'une température de 500 °C est atteinte, qu'une réponse stable et positive peut être détectée. Cette observation est en cohérence avec les résultats obtenus avant. L'influence de la réduction électrochimique de NO_2 sur le platine sur la réponse du capteur n'est significative qu'à basse température (<450 °C). Au delà de 500 °C, la réduction chimique de NO_2 et la réaction d'électrode à oxygène sur platine est très rapide, par conséquent la réduction électrochimique de NO_2 ne contribue pas à un grand changement de la réponse.

Nous avons alors vu, que l'effet de la polarisation sur la réponse du capteur est fortement dépendant de la nature des électrodes. Afin de mieux étudier cette l'influence de la nature des électrodes, sans modifier aussi la position des électrodes comme dans le cas de la configuration P1 β , nous avons fabriqué deux capteurs à trois électrodes de configuration identique montrée dans la figure V-25. La seule différence provient de la nature des électrodes (soit tout en or ou soit tout en platine). La réponse de ces capteurs correspond à $\Delta V = V_{\text{référence}} - V_{\text{travail}}$.

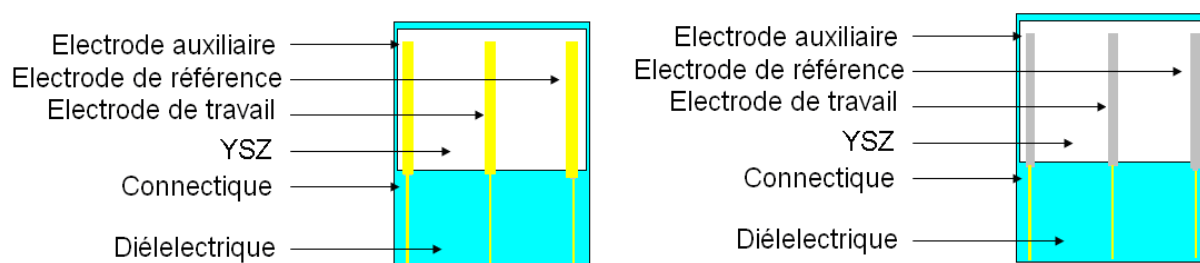


Figure V - 23: Schémas de configuration d'un capteur polarisé tout en or (à gauche: Au_{C1}) et tout en platine (à droite: Pt_{C1}).

Des tests ont été effectués sous 100 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO_2 en présence de 12 % d'oxygène et 2 % d' H_2O à 400 °C et 450 °C sous une polarisation de +100 nA (Figure V - 24). Nous observons, comme nous l'avons supposé, que la réponse à l'oxygène dans le gaz de base est plus élevée pour le capteur Au_{C1} (+645 mV à 450 °C) que celle de la configuration Pt_{C1} (+90 mV à 450 °C). La surtension venant de la réaction d'électrode à oxygène semble être effectivement plus faible sur le platine que sur l'or.

La réponse relative à NO_2 du capteur Au_{C1} sous une polarisation positive ($I = +100 \text{ nA}$) est beaucoup plus importante (-500 mV à 400°C) que celle du capteur Pt_{C1} (-30 mV à 400°C). Ce résultat confirme que la baisse de la surtension par l'ajout de NO_2 est effectivement beaucoup plus importante sur l'électrode de travail en or que sur l'électrode de travail en platine.

En ce qui concerne le comportement vis-à-vis d'un gaz réducteur, en particulier CO et NO, nous observons des réponses relatives assez importantes en sens négatif par rapport à la ligne de base. A 400°C , cette réponse peut atteindre sur la configuration Au_{C1} -55 mV pour CO et environ -90 mV pour NO. Ces réponses aux CO et NO s'élèvent à seulement -20 mV pour le capteur Pt_{C1} . Nous pensons que cette réponse correspond au potentiel mixte qui se forme sur l'électrode de référence, qui est dans le cas des configurations Au_{C1} et Pt_{C1} non perturbée par le courant qui circule. Le potentiel mixte pour CO et NO est plus élevé sur Au que sur Pt, car comme discuté dans le chapitre trois, l'électrode d'or a une plus faible affinité pour l'oxydation chimique de CO et NO, ce qui conduit à un plus grand potentiel mixte (plus de CO ou NO non oxydé arrive aux points triples pour participer à la réaction électrochimique) [17], [18].

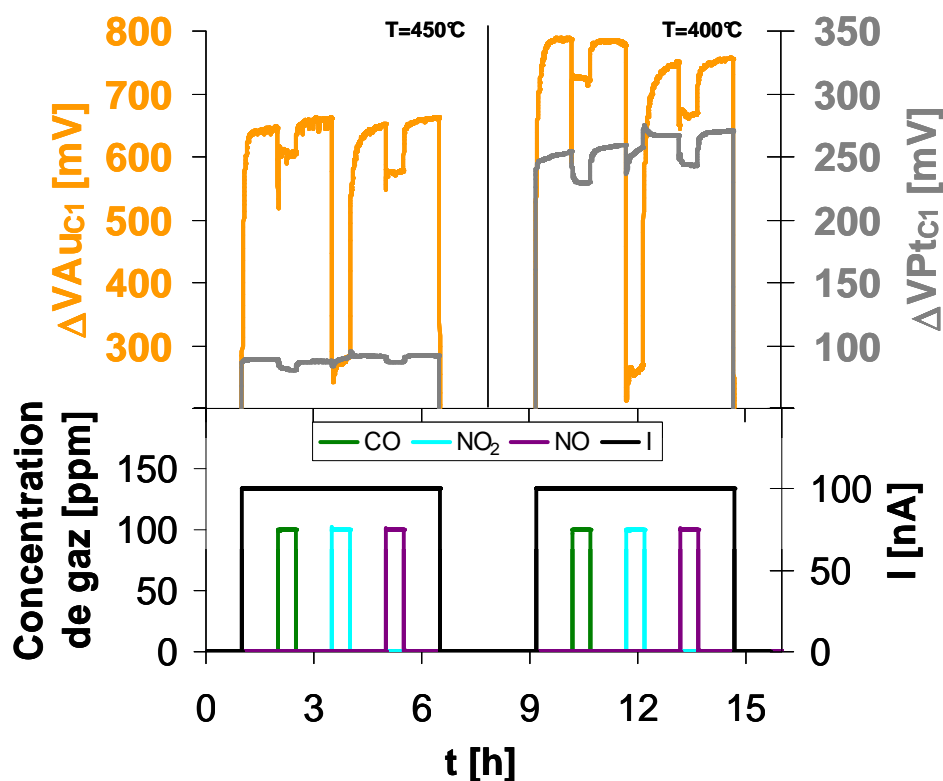


Figure V - 24: Réponses des capteurs Au_{C1} et Pt_{C1} à CO, NO et NO_2 (Configuration du capteur: Au/Au/Au et Pt/Pt/Pt; Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; I : +100 nA; T : 450/400 $^\circ\text{C}$).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons inversé l'électrode de travail avec l'électrode de référence de la configuration Au_{C1} . Cette nouvelle configuration sera nommée Au_{C2} ci-dessous (Figure V - 25). Dans cette configuration, l'électrode de référence se retrouve dans les lignes de champ du courant imposé entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, ainsi elle sera forcément influencée par le courant qui circule et son potentiel perturbé.

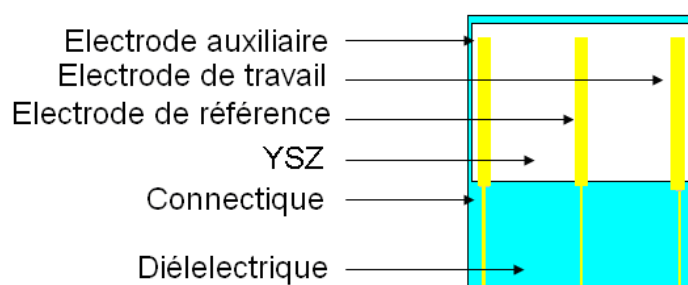


Figure V - 25 : Schéma de configuration du capteur Au_{C2} .

Un test dans les mêmes conditions que le test précédent a été effectué sous 100 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO_2 en présence de 12 % d'oxygène et 2 % de H_2O à 450 °C sous une polarisation de +100 nA (Figure IV – 26).

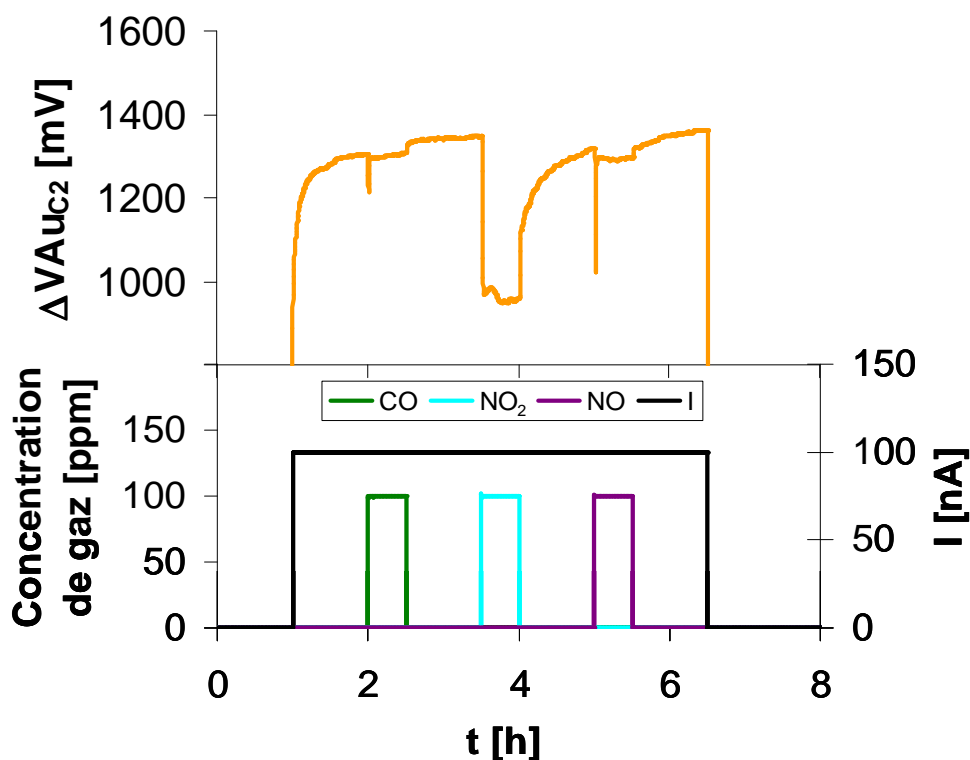


Figure V - 26: Réponses du capteur Au_{C2} aux CO, NO et NO_2 . (Configuration du capteur: Au/Au/Au; Atmosphère de mesure: 100 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h ; I : +100 nA ; T : 450 °C).

Nous observons que la ligne de base a fortement augmenté dans la configuration Au_{C2} pour atteindre +1300 mV (le double que pour la configuration Au_{C1}). Cette observation confirme une polarisation de l'électrode de référence.

Ces résultats amènent à la conclusion, que le choix du positionnement de l'électrode de référence interfère d'une façon très importante sur la ligne de base du capteur et de façon moins probante sur les réponses aux gaz réducteurs. En effet, quand l'électrode de référence est centrale, la réponse à 100 ppm de CO est plus petite (-20 mV), au lieu de -46 mV à 450 °C.

V.6 Effet de la polarisation sur la réponse d'un capteur composé d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique

Au cours de cette thèse, il est mentionné plusieurs fois que les encres d'or et de platine, qui ont servi à élaborer les électrodes, contiennent des additifs. Afin de comprendre le mécanisme de la polarisation, il est ainsi indispensable de savoir si l'effet de la polarisation sur la réponse à NO₂ notamment provient effectivement de l'électrode en or ou si cet effet pourrait provenir des additifs présents (cités dans chapitre 2) dans la composition de ces électrodes.

Afin de répondre à cette question, nous avons préparé un capteur avec des électrodes déposées par pulvérisation cathodique ce qui garantit la pureté du métal (99.99%, Johnson Matthey). La configuration des électrodes est présentée sur la figure V – 27. Leur épaisseur est de l'ordre de 1 µm. Le recuit des électrodes a été effectué à 850 °C pour permettre une comparaison avec des électrodes réalisées par la voie de sérigraphie. Il est à noter qu'en principe l'électrode de référence dans cette configuration n'est pas influencée par le courant appliqué.

Une fois le capteur élaboré, un test a été réalisé à 450 °C sous courant nul puis pour plusieurs polarisations d'intensité : 20 nA, 50 nA et 100 nA. Le gaz de base consiste comme habituellement à 12 % de O₂, 2 % de H₂O dilué dans de l'azote. Les gaz réactifs choisis sont notamment un mélange d'hydrocarbures (25 % méthane, 25 % butane, 50 % propène), NO₂ et NO (Figure V - 28).

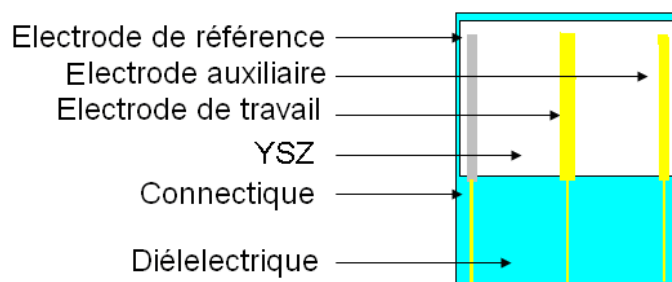


Figure V - 27: Schéma du capteur P_{pulv} constitué d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique.

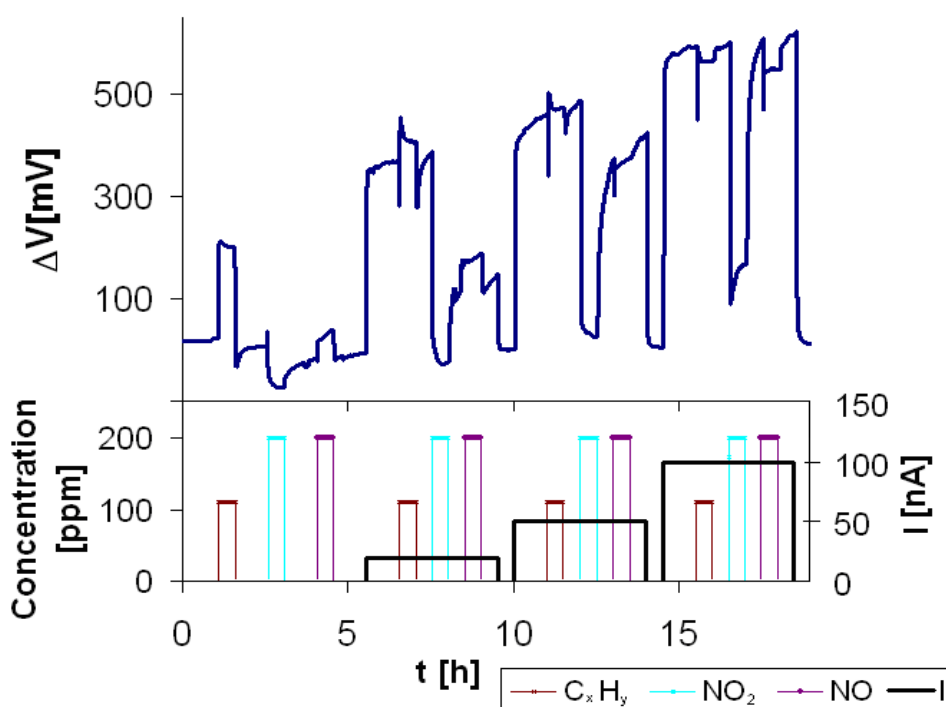


Figure V - 28: Variations de la réponse du capteur P_{pulv} à CO , NO_2 et NO en fonction du courant appliqué (Configuration du capteur: $Au/Pt/Pt$ (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 100 ppm de C_xH_y , 200 ppm de NO , 200 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; I: 0-100 nA; T: 450 °C).

Quand aucun courant n'est appliqué, une réponse dans le sens positif est observée pour C_xH_y et NO , pendant que NO_2 donne une réponse dans le sens inverse. Ce comportement correspond à celui du capteur fabriqué par sérigraphie de configuration P1, pour lequel la nature des électrodes de travail (Au) et référence (Pt) est identique à celle du présent capteur de configuration P_{pulv} .

En appliquant un courant de +20 nA, l'amplitude de la réponse aux hydrocarbures diminue de 180 mV à 40 mV. La réponse relative à NO reste approximativement inchangée. Si le courant est amplifié à +50 nA, la réponse aux C_xH_y est réduite jusqu'à 15 mV pendant que le capteur ne répond plus à NO . Pour une polarisation de +100 nA, une réponse de NO en sens

inverse a même été observée. En ce qui concerne la réponse relative à NO_2 , une croissance énorme est possible en appliquant un courant. Si dans le cas du circuit ouvert une réponse relative d'environ -60 mV est obtenue, cette réponse peut être amplifiée jusqu'à -400 mV en appliquant un courant de +100 nA.

Toutes les observations mentionnées ci-dessus sont en bon accord avec les résultats obtenus auparavant avec les capteurs entièrement fabriqués par la sérigraphie. A bas courant appliqué, la réponse à CO et NO est dominée par le potentiel mixte de l'électrode de référence en platine (non influencé par le courant). En augmentant le courant, CO et NO diminuent significativement la surtension en faisant la réaction d'oxydation électrochimique, ce qui résulte en une réponse relative négative.

En ce qui concerne la réponse à NO_2 , une baisse de 400 mV est observée en appliquant un courant. Cette baisse correspond environ à la baisse observée pour la configuration AuC1 (Tableau V – 1). Il en résulte que l'effet de la polarisation semble provenir des électrodes en or et pas des additifs contenus dans les encres. Cependant, il est à noter que les capteurs réalisés par sérigraphie ont une ligne de base plus stable et une reproductibilité plus grande que les capteurs fabriqués par pulvérisation cathodique.

Tableau V – 1: Comparaison des réponses relatives à 100 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO_2 dans le gaz de base (12 % de O_2 , 2 % de H_2O) des différentes configurations de capteur sous une polarisation de +100 nA/-100 nA à 450 °C.

	Nature de l'électrode de travail/auxiliaire/référence	Position de l'électrode de référence	ΔV_{rel} 100 ppm de CO à 100 nA/-100 nA [mV]	ΔV_{rel} 100 ppm de NO à 100 nA/-100 nA [mV]	ΔV_{rel} 100 ppm de NO_2 à 100 nA/-100 nA [mV]
P1	Au/Pt/Pt	centrale	0/2	-20/4	-320/46
P1 _β	Pt/Pt/Au	isolée	-32/-40	-8/-20	0/80
Au _{C1}	Au/Au/Au	isolée	-40/-	-80/-	-380/-
Pt _{C1}	Pt/Pt/Pt	isolée	-8/-	-4/-	0/-
Au _{C2}	Au/Au/Au	centrale	-10/-	-20/-	-400/-
Ppulv	Au/Au/Pt	isolée	-	200 ppm -55/-	200 ppm -460/-

Dans le tableau V- 1, nous avons résumé les réponses relatives à 100 ppm de CO, 100 ppm de NO et 100 ppm de NO_2 sous gaz de base (12% O_2 , 2% H_2O) à 450°C de différentes configurations du capteur montrées dans ce chapitre. Quand l'électrode de travail est en or, la réponse relative à CO sous une polarisation de +100 nA dépend significativement du positionnement de l'électrode de référence. Dans le cas où la position de l'électrode de référence est centrale (P1, Au_{C2}) la réponse relative est plus petite par rapport au cas où la position de

l'électrode de référence est isolée (Au_{C1}), mais reste dans la même gamme. La même observation a été faite pour NO. Cependant, pour ce dernier, dans le cas d'une électrode de référence centrale, une plus grande réponse relative (environ -20mV) a été observée que pour CO, ce qui est sans doute liée à une réponse à NO_2 formé en présence d'oxygène.

Ces observations confirment notre hypothèse selon laquelle un potentiel mixte peut se former sur l'électrode de référence isolée qui conduit à un changement de réponse. Pour éviter une interférence venant d'un gaz réducteur, il est préférable d'avoir une électrode de référence qui est indirectement polarisée.

La réponse relative à 100 ppm de NO_2 est pour une polarisation positive de l'électrode de travail en or toujours négative avec une valeur qui varie entre -320 et -400 mV. Cette réponse est liée à la baisse de surtension. Une dépendance significative du positionnement de l'électrode de référence n'a pas été observée. Quand l'électrode de travail est en platine (P1_β , Pt_{Cl}), la réponse relative à NO_2 est presque nulle indépendamment du positionnement de l'électrode de référence. La baisse de surtension sur l'électrode de platine n'est donc pas significative dans ces conditions. La réponse à NO est par conséquent aussi plus petite quand l'électrode de travail est en platine, car il n'y a pas de contribution de la réponse relative à NO_2 formé en amont ou sur le capteur.

V.7 Effet combiné de la polarisation électrique et du filtre catalytique sur la réponse du capteur

Nous avons montré auparavant que l'application d'un courant peut permettre à un capteur (P1) de répondre sélectivement et de façon sensible à NO_2 . En effet, toutes les réponses aux gaz réducteurs sont supprimées. Cependant, le but de cette thèse est de développer un capteur qui indique la concentration totale de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), et donc pas seulement NO_2 , dans l'échappement d'automobile.

Afin de mesurer également la concentration de NO en préservant la sensibilité et la sélectivité aux NO_x , l'idée est de combiner l'effet de polarisation avec l'effet du filtre catalytique présenté dans le chapitre IV. Pour réaliser cet objectif, un filtre du type FM5 a été déposé sur le

capteur P1 présenté dans la figure V - 7. En effet, le filtre permet d'éliminer une partie des interférents réducteurs, et va amener le mélange des NO_x à l'équilibre thermodynamique. La polarisation va permettre de parfaire l'élimination des interférences aux gaz réducteurs résiduels et de mesurer la réponse à NO_2 (amplifiée par la polarisation). Le capteur va donc pouvoir déterminer la concentration en NO_2 à l'équilibre thermodynamique, notée $[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$. Si le rapport (noté kT) des concentrations à l'équilibre thermodynamique (contrôlé par la température) est connu,

$$kT = [\text{NO}]_{\text{eq}} / [\text{NO}_2]_{\text{eq}} \quad (\text{E.V.12})$$

il est donc possible de calculer la concentration $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ (à partir de $[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$ mesurée par le capteur avec polarisation + filtre catalytique):

$$[\text{NO}]_{\text{eq}}(\text{calculée}) = kT [\text{NO}_2]_{\text{eq}} \quad (\text{E.V.13})$$

Et donc pour la concentration en NO_x total on obtient:

$$[\text{NO}_x]_{\text{Total}} = [\text{NO}]_{\text{eq}} + [\text{NO}_2]_{\text{eq}} = (1+kT) [\text{NO}_2]_{\text{eq}} \quad (\text{E.V.14})$$

On peut noter que l'usage combiné d'un capteur sans filtre avec polarisation donnant $[\text{NO}_2]$ permettrait donc de connaître aussi NO seul : $[\text{NO}] = [\text{NO}_x]_{\text{Total}} - [\text{NO}_2]$. La faisabilité d'une telle méthode de détection a été testée et les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure V - 29). Ce test a été effectué à 450 °C sous une polarisation de +100 nA. Les réponses des capteurs sous polarisation avec et sans filtre vis à vis de CO , NO_2 et NO sont comparées. Le gaz de base contient toujours 12 % d'oxygène, 2 % de H_2O dilué dans l'azote.

Sans filtre catalytique, le capteur répond sous application d'un courant positif sélectivement à NO_2 comme attendu. Aucune réponse à CO ou NO n'est observée. Quand un filtre catalytique FM5 est appliqué, la réponse relative à NO_2 diminue de -260 mV à -100mV ; la réponse relative à NO est identique à celle de NO_2 , ce qui est normale vu que l'on atteint le même état d'équilibre à la sortie du filtre que l'on ait injecté 100ppm de NO ou 100ppm de NO_2 .

A 450 °C, le rapport NO/NO_2 correspondant à l'équilibre thermodynamique vaut 1,6 en présence de 12 % d'oxygène. Par conséquent il y a 38 ppm de NO_2 après le passage du filtre catalytique si l'équilibre est atteint. La réponse relative d'un capteur P1 sans filtre à 38 ppm de

NO_2 (Figure V - 12) s'élève à environ -200 ± 40 mV. En supposant que la réponse relative à NO est négligeable par rapport à celle de NO_2 quand un courant de 100 nA est appliqué, la réponse du capteur P1 avec un filtre (-100mV) est un peu au-dessous de cette valeur correspondante à $[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$. Mais compte tenu de l'incertitude de la mesure, un accord global existe. La réponse à CO reste inexistante. En ce qui concerne la réponse ΔV sous gaz de base qui baisse en présence d'un filtre, il sera nécessaire de tester plusieurs capteurs afin de pouvoir conclure.

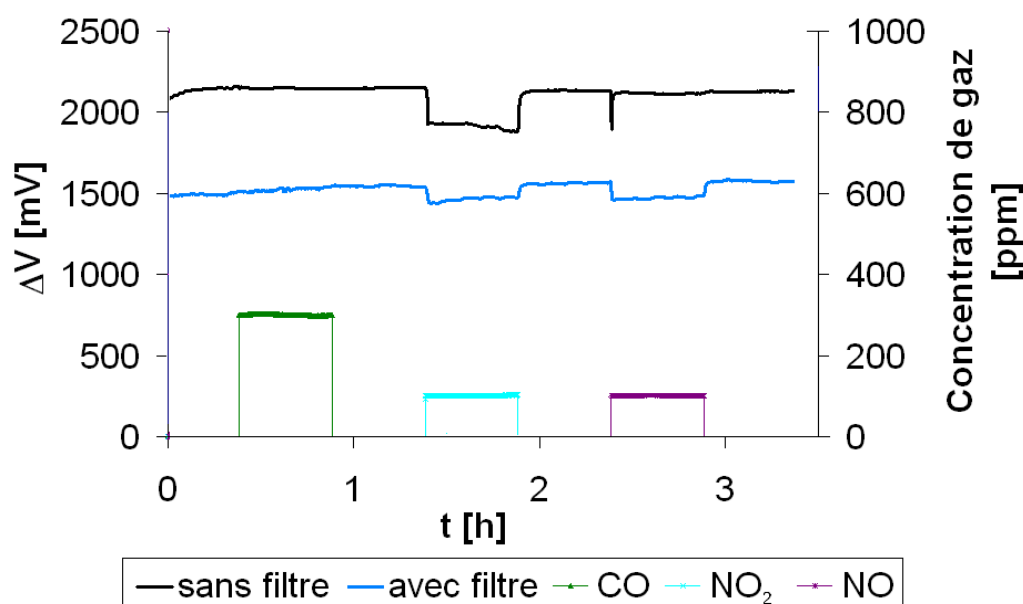


Figure V - 29: Réponses d'un capteur P1 à 300 ppm de CO, 100 ppm de NO_2 et 100 ppm de NO équipé ou non d'un filtre catalytique FM5 (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO_2 en présence de 12 % de O_2 et 2 % de H_2O ; Débit: 30 l/h; I : 100 nA; T: 450 °C).

Par la suite, la variation de la réponse du capteur en fonction de l'intensité du courant imposée a été également étudiée à 450 °C (Figure V - 30) pour un capteur P1 équipé d'un filtre FM5. Quand aucun courant n'est appliqué, la sensibilité relative à NO et NO_2 est assez faible, de l'ordre de 2 mV. En imposant un courant de +20 nA, une réponse de 94 et 97 mV est respectivement détectée pour NO et NO_2 . Si le courant est encore augmenté, nous constatons que la sensibilité diminue jusqu'à environ 60 mV pour les deux gaz. Il en résulte qu'un courant plus fort ne mène pas forcément à une sensibilité relative plus forte quand un filtre est déposé.

Par conséquent, nos travaux ont montré qu'un capteur à 3 électrodes de configuration P1 peut combiner les effets d'un filtre catalytique avec ceux de la polarisation électrique pour générer une réponse sélective et sensible aux NO_x .

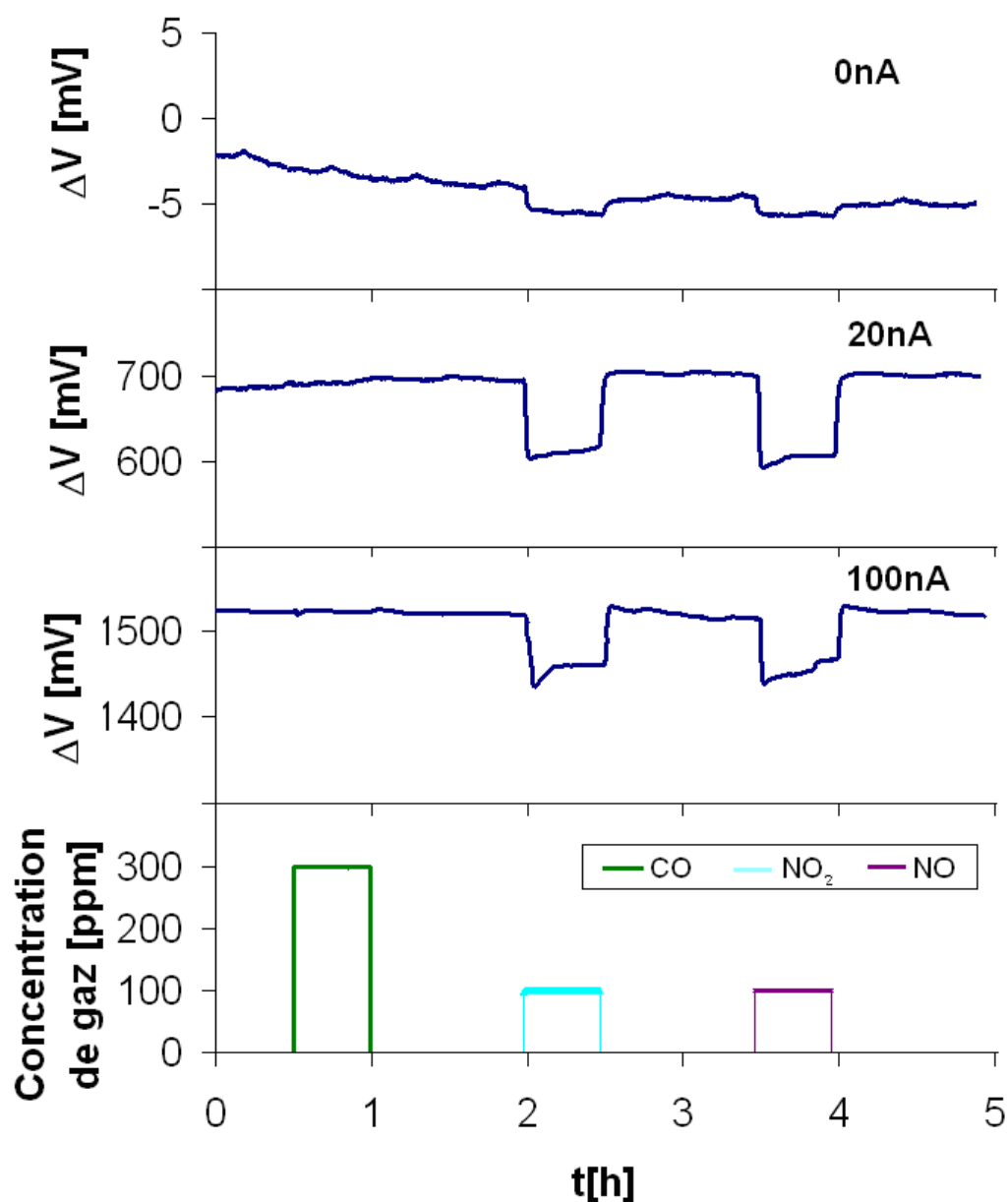


Figure V - 30: Variations de la sensibilité relative du capteur P1 équipé d'un filtre FM5 en fonction de l'intensité du courant imposé (Configuration du capteur: Au/Pt/Pt (travail/ auxiliaire/référence); Atmosphère de mesure: 300 ppm de CO, 100 ppm de NO, 100 ppm de NO₂ en présence de 12 % de O₂ et 2 % de H₂O; Débit: 30 l/h; I: 0-100 nA; T: 450 °C).

Conclusions

Au cours de cette étude, la possibilité de modifier la sélectivité et la sensibilité d'un capteur potentiométrique en appliquant un courant a été démontrée. Cette modification est dépendante de plusieurs facteurs comme la nature de l'électrode, la température, l'intensité du courant appliqué et les gaz à détecter.

Sur cette base, un capteur monochambre à trois électrodes a été développé pour satisfaire la demande d'un capteur sensible et sélectif aux deux oxydes d'azote (NO_x), NO et NO_2 . Une polarisation positive de l'électrode de travail en or entre 400 °C et 500 °C permet une élimination presque complète de toutes les réponses parvenant des gaz réducteurs pour ainsi fournir un capteur qui n'est que sélectif qu'à NO_2 . En outre l'application d'un courant positif conduit également à une énorme augmentation de la sensibilité envers NO_2 ce qui permet une détection de NO_2 non seulement sélective mais aussi sensible.

Afin de répondre à la demande d'un capteur capable de mesurer la concentration totale en NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) et pas seulement NO_2 , il est nécessaire d'ajouter un filtre catalytique qui fixe le rapport NO/NO_2 à l'équilibre thermodynamique pour une température et pression partielle d'oxygène données. Dans ces conditions, la concentration totale des NO_x peut être déduite de la réponse sélective du capteur au NO_2 . Par rapport à un capteur qui possède un filtre catalytique sans possibilité de polarisation, ce nouveau capteur est significativement plus sensible et permet une application même pour de faibles teneurs en NO_x .

Cependant, une des contraintes qui existe actuellement est le manque de reproductibilité de la ligne de base sous polarisation et sa dépendance à la pression partielle d'oxygène. La première problématique peut être probablement résolue par un changement dans la gestion du signal de mesure. Par contre, la deuxième problématique est effectivement liée au capteur puisque la réponse du capteur correspond en grande partie à la surtension de la réaction d'électrode à oxygène sur l'électrode de travail. Une solution possible mais coûteuse serait de contrôler le pourcentage d'oxygène dans la cellule de mesure comme dans le capteur NGK.

Références

- [1] N. Miura, G. Lu et N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 52, 1-2 (1998) p. 169
- [2] K.-Y. Ho, M. Miyayama et H. Yanagida, *Journal of Ceramical Society Japan* 104 (1996) p. 995
- [3] J. W. Yoon, M. L. Grilli, E. D. Bartolomeo, R. Polini et E. Traversa, *Sensors and Actuators B* 76, 1-3 (2001) p. 483
- [4] D. L. West, F. C. Montgomery et T. R. Armstrong, *Sensors and Actuators B* 111-112 (2005) p. 84
- [5] P. K. Sekhar, E. L. Brosha, R. Mukundan, W. Li, M. A. Nelson, P. Palanisamy et F. H. Garzon, *Sensors and Actuators B* 144, 1 (2010) p. 112
- [6] R. Mukundan, K. Teranishi, E.L. Brosha et F.H. Garzon, *Electrochemical Solid State Letters* 10 (2007) p. J26
- [7] V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat et F. Ménéil, *Sensors and Actuators B* 78, 1-3 (2001) p. 113
- [8] P. Schmidt-Zhang, thèse Untersuchungen zur Entwicklung amperometrischer Hochtemperatur-NO-Gassensoren auf der Basis von Zirkoniumdioxid, Technische Universität Berlin, Berlin (2008)
- [9] N. Miura, G. Lu et N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 117, 3-4 (1999) p. 283
- [10] R. Mukundan, E. Brosha et F. Garzon, *Electrochemical Solid State Letters* 28 (1999) p. 412
- [11] J.M. Sedlak et K.F. Blurton, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) p. 1476
- [12] J.S. Do et R.Y. Shieh, *Sensors and Actuators B* 37 (1996) p. 19
- [13] K. Kammer Hansen, *Applied Catalysis B* 100, 3-4 (2010) p. 427
- [14] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 48, 1-2 (1991) p. 155
- [15] J. P. Hoare, *Electrochimica Acta* 11, 2 (1966) p. 203
- [16] K. Kammer Hansen, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) p. 591
- [17] R. Mukundan, E.L. Brosha, D.R. Brown et F.H. Garzon, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) p. 1583
- [18] N. Miura, G. Lu et N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) p. 533

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Afin de donner suite aux demandes industrielles d'un capteur qui soit capable de détecter et mesurer des faibles concentrations de gaz d'échappement, en particulier les NO_x (NO et NO_2), l'objectif principal de cette thèse était de réaliser un capteur potentiométrique « NO_x total » de conception relativement simple, robuste, sensible et présentant des temps de réponse compatibles avec l'application pot d'échappement.

Le prototype de base consiste en un capteur potentiométrique de type monochambre (pas de référence interne), planaire, constitué par l'électrolyte YSZ (Zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium) et par deux électrodes métalliques (Au, Pt). Il est réalisé par la technologie sérigraphie, bien adaptée pour une application industrielle. Sa réponse électrique à NO et NO_2 en fonction de la température et des concentrations des gaz a été étudiée sur un banc de test laboratoire. De cette façon, nous avons pu définir les conditions pour assurer une bonne détection et, en outre, déterminer la meilleure température de fonctionnement ($450\text{ }^\circ\text{C}$). Un grand intérêt a été également porté sur les réponses à l'oxygène qui est toujours présent dans l'échappement des moteurs Diesel, et à CO représentatif d'un gaz interférent réducteur.

En plus, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes, nous avons réalisé des tests sur des capteurs à deux compartiments qui permettent d'étudier chacune des électrodes de façon séparée : il se compose d'un tube en YSZ avec, à l'intérieur, une électrode de référence en platine en contact avec l'air ambiant, et sur la face extérieure l'électrode du travail (en or ou platine). Cette électrode est en contact avec le mélange réactionnel choisi. Les électrodes de travail sont de même nature que celle utilisées pour les capteurs monochambres, afin de pouvoir comparer les résultats (potentiel) issus de ce banc avec les tests capteurs. Un autre avantage de ce dispositif est la possibilité d'analyser la composition des gaz à tout moment à la sortie du réacteur. Ces observations permettent d'aboutir à des conclusions sur la performance catalytique des électrodes. Les résultats ont montré, en accord avec la littérature, que l'électrode de platine possède une meilleure activité catalytique que l'électrode d'or. Cependant, contre toute attente, cette dernière n'est pas du tout négligeable. Globalement, les résultats sont en bonne adéquation avec ceux obtenus sur les capteurs.

L'une des limitations principales du capteur potentiométrique est le manque de sélectivité. Afin de palier à ce problème et d'éliminer la réponse venant d'autres gaz interférents, notamment CO, H₂, NH₃ et des hydrocarbures légers, le travail de thèse a porté sur 2 points principaux : le développement de filtres spécifiques qui ont été déposés sur l'élément sensible, et l'application d'un courant entre les électrodes (phénomène de polarisation).

La première idée a été réalisée en concevant des matériaux filtres qui ne laissent passer sélectivement que les NO_x, qui sont ensuite détectés par l'élément sensible. Pour atteindre ce but, nous avons testé une série des filtres à base d'alumine activée par du platine, dont deux ont été retenus. Les filtres développés permettent d'oxyder des interférents du type réducteur (en molécules qui ne donnent pas de réponse, CO₂, H₂O notamment) et de conduire rapidement à l'équilibre thermodynamique les NO_x (rapport NO/NO₂ fixé par la température). L'efficacité et la durée de vie (désactivation) d'un tel filtre ont été étudiées en fonction des conditions d'utilisation (température notamment).

D'autre part, il a été montré qu'en utilisant un filtre catalytique, la réponse relative du capteur à la même concentration de NO ou de NO₂ diminue par rapport à celle d'un capteur sans filtre à 450 °C. Cette perte de réponse provient de la modification du rapport NO/NO₂ qui s'approche de l'équilibre thermodynamique sous l'effet du filtre catalytique. Par exemple, à 450 °C le rapport à l'équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ s'élève à 1,6 (62/38). Etant donné que NO et NO₂ induisent des réponses opposées (positive pour NO et négative pour NO), la réponse globale devient faible comparée à celle d'un mélange principalement constitué de NO ou de NO₂. Pour contourner cette perte de réponse, une solution est de créer une différence de température entre le catalyseur et l'élément sensible proprement dit. Afin de réaliser cet objectif, il est possible d'utiliser soit un catalyseur en amont soit une couche isolante de la chaleur. La mise en pratique de ces idées pourrait être intéressante dans l'avenir, mais nécessite évidemment des études complémentaires.

La seconde partie concerne l'étude des phénomènes liés à l'application d'un courant. Pour ceci, nous avons testé plusieurs designs du capteur à trois électrodes. Un courant est appliqué entre une électrode auxiliaire et une électrode de travail et un potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Nous avons observé qu'une polarisation positive (50 – 100 nA) de l'électrode de travail en or (Au=cathode) entre 400 °C et 500 °C conduit à une élimination presque complète de toutes les réponses provenant des gaz réducteurs

(CO, H₂, NH₃, C_xH_y et NO), pour ainsi fournir un capteur qui n'est sélectif qu'à NO₂. En plus, l'application d'un courant positif conduit également à une forte augmentation de la réponse à NO₂ ce qui permet une détection de NO₂ non seulement sélective mais aussi sensible.

En ce qui concerne le mécanisme, nous proposons que la surtension liée à la réaction d'oxygène constitue la partie principale de la réponse entre 400-500 °C. A l'introduction d'un gaz réducteur, cette surtension change peu, alors qu'à l'introduction de NO₂ une baisse significative a lieu, car NO₂ peut s'adsorber et être électrochimiquement réduit sur l'électrode d'or. En plus, nous avons montré qu'il est indispensable que l'électrode sur laquelle la réduction de NO₂ a lieu, conduise à une cinétique lente vis-à-vis de la réaction d'oxygène (i.e. Au). Dans le cas opposé (i.e. Pt), aucune baisse importante de la surtension n'a pu être remarquée. A ce stade, il reste encore un grand nombre de questions qui sont sans réponse définitive et qu'il reste à approfondir. Par exemple, il serait intéressant de tester la réponse d'un autre gaz oxydant, en particulier SO₂, sous polarisation et la comparer avec celle de NO₂. L'étude d'autres électrodes que Au et Pt peut également contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes.

Dans la thèse nous avons également proposé la solution de combiner l'effet d'un filtre catalytique et de la polarisation. Dans ce cas, le filtre élimine d'une part la majorité des gaz interférents de type réducteur, de d'autre part il fixe le rapport NO/NO₂ à une valeur connue, correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température du filtre. Le capteur étant seulement sensible à NO₂ sous polarisation, on peut donc par des simples calculs déterminer la concentration totale en « NO_x », avec une bonne sensibilité du capteur. La seule contrainte est l'interférence de l'oxygène, puisque la surtension dépend de la pression partielle d'oxygène. Il serait donc nécessaire d'également mesurer le taux d'oxygène et d'ajuster la réponse du capteur selon cette mesure.

Une contrainte majeure dans la majorité de nos expériences a été le problème de stabilité de la ligne de base et la reproductibilité des mesures entre différents capteurs. Le premier problème (ligne de base) demanderait soit un temps de stabilisation beaucoup plus élevé (maturation du capteur), soit un développement d'un procédé novateur de vieillissement qui permette une stabilisation rapide sans perte de performance. Le second problème (reproductibilité) peut être résolu par un contrôle plus strict et une automatisation plus forte du procédé de préparation des capteurs, en particulier en ce qui concerne la formulation des encres pour l'élément sensible.

A côté des points mentionnés précédemment, une autre grande demande est de pouvoir mesurer l'ammoniac NH_3 indépendamment des NO_x dans l'échappement automobile. Différentes stratégies sont envisageables sur la base d'un capteur du même type que celui étudié. Une solution pourrait consister à associer deux capteurs en série, équipés chacun avec un filtre catalytique différent. Le premier filtre devrait oxyder tous les gaz interférents, y compris NH_3 , par rapport aux NO_x en gaz non réactifs (H_2O , CO_2 et N_2) pour conduire à une réponse NO_x . Le deuxième filtre devrait oxyder NH_3 en NO_x pour donner au final une réponse « $\text{NO}_x + \text{NH}_3$ ». Ainsi par différence, il serait possible d'accéder à la mesure de NH_3 . Une autre solution serait de trouver un matériau d'électrode qui présente une sélectivité à l'ammoniac.

L'ensemble de ces dernières remarques laisse donc encore un champ d'investigation assez large pour améliorer notre dispositif.

NNT : 2011 EMSE 0612

Jing GAO

DEVELOPPEMENT OF A SELECTIVE NO_x GAS SENSOR FOR AUTOMOTIVE EXHAUST APPLICATION

Speciality: Chemical and Process Engineering

Keywords: gas sensor, potentiometric sensor, NO_x, automotive exhaust control, catalytic filter, polarisation

Abstract:

In order to monitor the total NO_x emission in car exhausts, a potentiometric gas sensor based on yttria-stabilized zirconia (YSZ) has been developed by screen-printing technology. It is shown that the use of a catalytic filter directly deposited on the sensing element can successfully eliminate the interferences coming from other reducing gas species in the automotive exhaust such as carbon monoxide (CO), hydrogen (H₂), hydrocarbons (C_xH_y) and ammoniac (NH₃). Furthermore, another advantage of the catalytic filter is its capacity to fix the NO/NO₂ ratio according to the thermodynamic equilibrium. In that way, the sensor response is no longer dependent on the NO/NO₂ ratio in the exhaust, but only dependent on the temperature. Finally, the application of a polarisation current can enhance considerably the selectivity and sensitivity of the sensor towards NO₂.

NNT : 2011 EMSE 0612

Jing GAO

ETUDE ET MISE AU POINT D'UN CAPTEUR DE GAZ POUR LA DETECTION SELECTIVE DE NO_x EN POT D'ÉCHAPPEMENT AUTOMOBILE

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Capteur de gaz, capteur potentiométrique, NO_x, échappement automobile, filtre catalytique, polarisation

Résumé :

Afin de contrôler l'émission totale des NO_x dans l'échappement automobile, un capteur potentiométrique à base de zircone stabilisée à l'yttrium a été développé par la technique de sérigraphie. Il est montré que l'utilisation d'un filtre catalytique, déposé directement sur l'élément sensible, permet d'éliminer les interférences venant d'autres gaz réducteurs dans l'échappement, en particulier monoxyde de carbone (CO), hydrogène (H₂), hydrocarbures (C_xH_y) et ammoniac (NH₃). En plus, il est possible de fixer avec le filtre catalytique le rapport NO/NO₂ correspondant à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent la réponse du capteur n'est plus dépendante du rapport NO/NO₂, mais seulement de la température. De plus, la sensibilité et la sélectivité du capteur à NO₂ peut considérablement être améliorée en appliquant un courant de polarisation.